

FESTKÖRPERGLEICHGEWICHTE UND ELEKTROCHEMISCHE
MESSUNGEN IM SYSTEM $Mn - Ta - O$ SOWIE BERECHNUNG
VON REAKTIONEN ZUM TRANSPORT UND ABSATZ DER
TANTALGLIEDER DER COLUMBIT-REIHE

Inauguraldissertation zur Erlangung des
Doktorgrades
der Fakultät für Geowissenschaften der
Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Rupert Hochleitner

aus München

am ~~20.07.1980~~ 1980



FESTKÖRPERGLEICHGEWICHTE UND ELEKTROCHEMISCHE
MESSUNGEN IM SYSTEM Mn - Ta - O SOWIE BERECHNUNG
VON REAKTIONEN ZUM TRANSPORT UND ABSATZ DER
TANTALGLIEDER DER COLUMBIT-REIHE

Inauguraldissertation zur Erlangung des
Doktorgrades
der Fakultät für Geowissenschaften der
Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Rupert Hochleitner
aus München
am 29.9.87

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Schröcke
 2. Berichterstatter: Prof. Dr. H.G. Huckenholz
- Tag der mündlichen Prüfung: 26.2.1988

Danksagung

Für die Anregung zu dieser Arbeit und die vielen fördernden Hinweise und Diskussionen danke ich meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. H. Schröcke sehr herzlich.

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. H. Jagodzinski und Herrn Prof. Dr. H. Schulz danke ich für die Überlassung eines Arbeitsplatzes.

Herrn Prof. Dr. H. G. Huckenholz danke ich für die Durchsicht von Teilen des Manuskripts und die förderlichen Hinweise zur vorliegenden Arbeit. Herrn Dr. A. Trumm danke ich für seine stete Hilfsbereitschaft bei der Durchführung der Arbeit.

Frau Dr. J. Lebküchner-Neugebauer danke ich für Ihr stetes Interesse am Fortgang der Arbeit und für zahlreiche hilfreiche Diskussionen und Informationen. Den Herren Dr. T. Fehr und Diplom-Geologen E. Puvogel danke ich für zahlreiche fruchtbare Diskussionen während der Entstehungszeit dieser Arbeit.

Besonderen Anteil am Gelingen der Arbeit haben auch die Mitglieder der Werkstatt des Instituts für Kristallographie und Mineralogie, insbesondere Herr Feinmechanikermeister J. Müller.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Einleitung	1
A. Das System Mn-Ta-O	3
I. Experimentelle Methodik	3
1. Probendarstellung und Untersuchung der Reaktionsprodukte	3
2. Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewichtseinstellung	5
II. Die heterogenen Gleichgewichte im System Mn-Ta-O	7
1. Die binären Randsysteme	7
a. Das binäre System Ta-O	7
b. Das binäre System Mn-Ta	8
c. Das binäre System Mn-O	11
2. Das ternäre System Mn-Ta-O	11
a. Bisherige Untersuchungen	11
b. Eigene Untersuchungen im System MnTa-O bei 1000°C	17
α. Der Schnitt Mn_2O_3 -Ta ₂ O ₅	17
β. Der Schnitt MnO-Ta ₂ O ₅	18
γ. Der Existenzbereich der Phase mit Korundstruktur	20
δ. Der Existenzbereich der Phase mit Columbitstruktur	24
ε. Die ternären Dreiphasen-Koexistenzen	26

B.	Elektrochemische Untersuchung im System Mn-Ta-O	30
I.	Elektrochemische Grundlagen	30
II.	Die Messungen der elektromotorischen Kraft (EMK)	32
	1. Die experimentelle Durchführung	32
	2. Die Auswertung der EMK-Messungen	39
	3. Fehlerwerte der EMK-Messungen	42
	4. Vergleichselektroden bei den EMK-Messungen	44
III.	Die thermodynamischen Messungen im System Mn-Ta-O	47
	1. Die thermodynamischen Messungen im Phasenbereich Mn_2O_3 - Ta_2O_5 - MnTa_2O_6	48
	2. Die thermodynamischen Messungen im Phasenbereich Mn_2O_6 - Mn_3O_4 - $\text{Mn}_{4,1515}\text{Ta}_{1,79109}$	53
	3. Die thermodynamischen Messungen im Phasenbereich Ta - MnTa_2O_6 - TaMn_4	54
	4. Die thermodynamischen Messungen im Phasenbereich Mn - $\text{Mn}_{4,515}\text{Ta}_{1,79109}$ - $\text{TaMn}_{1,128}$	58
C.	Thermodynamische Interpretation der Naturvorkommen von Verbindungen aus dem System Mn-Ta-O	59
I.	Thermodynamische Berechnungen	61
	1. Transportreaktionen von Tantal	65
	2. Transportreaktionen von Mangan	68
	3. Transportreaktionen von Eisen	74

4. Bildungsreaktionen für die Phase mit Columbitstruktur MnTa_2O_6	77
5. Austauschgleichgewicht der Phase mit Columbitstruktur MnTa_2O_6 mit MnS	82
6. Austauschgleichgewichte der Phase mit Columbitstruktur MnTa_2O_6 mit Eisen- verbindungen	83
7. Austauschgleichgewichte der Phase mit Columbitstruktur MnTa_2O_6 unter Beteili- gung von MnWO_4	88
8. Bildungsreaktionen und Austauschgleichge- wichte der Phase mit Korundstruktur $\text{Mn}_{4,515}\text{Ta}_{1,791}\text{O}_9$	89
II. Das Naturvorkommen von ternären Verbin- dungen aus dem System Mn-Ta-O	94
1. Die Mineralien der Columbit-Reihe	94
2. Transport von Mangan und Tantal in der Natur	97
3. Das natürliche Vorkommen unterschied- licher Mischkristalle MnTa_2O_6 - FeTa_2O_6	100
a. Naturbefund	100
b. Die Mn-Fe-Fraktionierung bei der Bildung von Manganotantalit	101
c. Anwendbarkeit der Modellrechnungen auf die Verhältnisse der realen Mischkristallreihe	117
d. Thermodynamische Interpretation des Naturvorkommens von MnTa_2O_6 und MnTa_2O_6 -reichen Mischkristallen	125
e. Typisierung Tantal-reicher Pegmatite nach thermodynamischen Gesichtspunkten	131

D.	Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit	134
E.	Anhang	138
	1. Probeneinwaagen und Reaktionsprodukte bei der Untersuchung der heterogenen Gleichgewichte im System Mn-Ta-O	138
	2. Tabellarische Auflistung des dekadischen Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen 1-136 zwischen 25°C und 1000°C	144
F.	Literaturverzeichnis	188

EINLEITUNG

Mischkristalle der Columbit-Reihe der Zusammensetzung $(\text{Fe,Mn}) (\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$ sind wichtige Erzminerale, die für die Gewinnung von Niob und insbesondere Tantal verwendet werden.

Wegen dieser wirtschaftlichen Bedeutung waren diese Mineralien respektive ihre Lagerstätten in letzter Zeit immer wieder Ziel ausführlicher lagerstättenkundlicher Untersuchungen (z.B. GAUPP et al., 1984; CERNY et al., 1986).

Wegen der fehlenden thermodynamischen Daten konnte an eine genetische Interpretation der Vorkommen bisher nicht gedacht werden. Nachdem von LEBKÜCHNER-NEUGEBAUER (1984) mit der Untersuchung des Systems Fe-Ta-O die ersten Grundlagen bereits geschaffen worden waren, sollen nun mit dieser Dissertation die entsprechenden Daten für die im System Mn-Ta-O vorkommenden Phasen erarbeitet werden.

Aus diesem System liegen bisher nur Einzeluntersuchungen von Schnitten beziehungsweise Teilbereichen vor (SCHRÖCKE, 1966; 1977; TURNOCK, 1966 a), deren Ergebnisse zum Teil sehr stark voneinander abweichen. So wurden zum Beispiel von TURNOCK (1966a) fünf ternäre Phasen im System Mn-Ta-O gefunden, von denen vier auf dem Schnitt $\text{MnO-Ta}_2\text{O}_5$ liegen sollten. Von SCHRÖCKE (1975) wurden dagegen auf diesem Schnitt nur zwei ternäre Phasen gefunden. Eine Klärung der Phasenbeziehungen durch eine experimentelle Untersuchung des kompletten Systems Mn-Ta-O und Bestimmung seiner koexistierenden Phasen ist also unbedingt nötig. Dazu ist als erstes eine Untersuchung der heterogenen Gleichgewichte bei 1000°C unter eigenem Dampfdruck in diesem System notwendig.

Mit diesen Daten als Basis sollen dann mittels der Methode der Messung der elektromotorischen Kraft (EMK) die bisher unbekannten Daten der freien molaren Stan-

dardenthalpien der Phasen im System Mn-Ta-O gemessen bzw. berechnet werden. Mit diesen Werten unter Verwendung weiterer bereits in Tabellenwerken (KNACKE, BARIN & KUBASCHEWSKI 1973/1977) vorhandener thermodynamischer Daten soll dann durch die Berechnung von Gleichgewichtskonstanten zahlreicher Reaktionen die Bildung und das Verhalten von MnTa_2O_6 bei Austauschreaktionen, besonders auch mit Eisen-Verbindungen, berechnet werden.

Auf diese gleiche Weise soll eine plausible Begründung dafür gesucht werden, warum weitere ternäre Phasen aus dem System Mn-Ta-O neben MnTa_2O_6 in der Natur nicht auftreten.

Unter Verwendung aller im Rahmen dieser Dissertation erarbeiteten thermodynamischen Daten soll dann das natürliche Vorkommen unterschiedlicher Mischkristalle der Mischungsreihe MnTa_2O_6 - FeTa_2O_6 in der Natur interpretiert werden.

A. DAS SYSTEM Mn-Ta-O

I. EXPERIMENTELLE METHODIK

1. Probendarstellung und Untersuchung der Reaktionsprodukte

Die Darstellung der Proben erfolgte durch Festkörperreaktion bei 1000°C in evakuierten Quarzglasampullen unter eigenem Dampfdruck (p_{Total} stets 1 atm.).

Als Ausgangsmaterialien wurden verwendet:

Mn reinst 99,9 % (Schuchardt)

MnO Ventron

Mn₃O₄ hergestellt aus MnO durch Glühen im offenen Platintiegel bei 900°C

Mn₂O₃ hergestellt aus MnO durch Glühen im offenen Platintiegel bei 700°C

Ta Merck Art.Nr. 12349

Ta₂O₅ Merck Art.Nr. 12505

Ta₂O₅ wurde vor der Verwendung drei Tage lang im offenen Platintiegel bei 1000°C an Luft geglüht.

Ta und Mn wurden ohne weitere Vorbehandlung, wie von der Firma geliefert, verwendet.

Das von der Firma Ventron käuflich erworbene "MnO" entspricht in seiner Zusammensetzung nicht exakt der Formel MnO₁. Durch Aufoxidation einer definierten Menge des käuflichen Materials bei 900°C im offenen Platintiegel wurde durch vor- und nachherige Wägungen festgestellt, daß dieses Material einen geringen Sauerstoffüberschuß aufweist, der je nach Chargennummer und Alter der Probe in geringen Grenzen schwankt. Dem käuflichen "MnO" kommt also die Formel MnO_x mit $x = 1,05-1,1$ zu. Für die Versuche wurde aber stöchiometrisches MnO benötigt, das durch folgende Methode aus dem käuflichen Material hergestellt wurde:



Eine Quarzglasampulle wird zur Hälfte mit dem käuflichen MnO gefüllt, dieses festgedrückt und mit einem festgedrückten Quarzwollestopfen abgedeckt. Darauf wird der Rest der Ampulle mit Chrompulver aufgefüllt. Die Quarzglasampulle wird evakuiert, bei laufender Pumpe zugeschmolzen und drei Tage lang bei 1000°C getempert. Dabei entsteht aus dem MnO das typisch giftiggrüne stöchiometrische MnO , das Chrom wird geringfügig oxidiert. MnO ist nichtstöchiometrisch (MnO_x mit $x \geq 1$). Da $\log p_{\text{O}_2}$ des Puffers $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ gleich -22 ist, wird damit MnO an der Untergrenze seines Stabilitätsbereichs ($\log p_{\text{O}_2} = -6,5$ bis $-22,5$) gepuffert, das heißt als MnO_1 . Wie im folgenden Kapitel A.I.2 erläutert, bewirken Quarzglas und Quarzwolle keine Änderungen des p_{O_2} , selbst wenn aber O_2 abgegeben würde, würde er durch den Puffer abgefangen. Das so erhaltene stöchiometrische MnO läßt sich bei Zimmertemperatur problemlos mehrere Jahre an Luft aufbewahren, ohne daß sich eine Sauerstoffaufnahme feststellen ließe. Trotzdem wurde im Rahmen dieser Untersuchungen jeweils immer nur maximal sechs Monate altes MnO verwendet. Alle Proben wurden aus den Oxiden und Metallen stöchiometrisch eingewogen, im Achatmörser gut gemischt, in die Quarzglasampullen (Durchmesser 2 mm, bei Herstellung größerer Mengen auch 5 mm) gefüllt, festgedrückt und 1/2 Stunde (bei den großen Ampullen 3 Stunden) evakuiert. Dann wurden die Ampullen bei laufender Pumpe zugeschmolzen. Die Standard-Temperzeit der Proben betrug drei Tage. Bei einzelnen Proben waren auch längere Temperzeiten z.T. mit zwischenzeitlichem Aufmahlen nötig, dies wird bei der Behandlung der Versuchsergebnisse dann jeweils angemerkt. Der verwendete Rohofen (Eigenbau der Abteilung) besitzt in der Mitte auf eine Länge von 20 cm in Längsrichtung eine Temperaturkonstanz von $\pm 5^\circ\text{C}$. Da die Ampullen mit einer durchschnittlichen Länge von 5 cm hergestellt wurden, ist dadurch eine temperatur-

konstante Temperung der Probe gewährleistet.

Die Proben wurden an Luft abgeschreckt, um die bei 1000°C erhaltenen Festkörpergleichgewichte "einzufrieren".

Die erhaltenen Proben wurden mit einer Guinier-Kamera nach DeWOLFF untersucht. Dabei wurde CuK_α -Strahlung eingesetzt. Die einzelnen entstandenen Phasen wurden durch Vergleich mit den in der Literatur angegebenen Röntgendaten bzw. mit Vergleichsfilmen identifiziert. Bei 40 kV und 20 mA wurden Belichtungszeiten zwischen im Normalfall drei Stunden bis zu im Einzelfall 20 Stunden angewandt. Die Nachweisgrenzen mit dieser Methodik betragen je nach Substanz und Gemisch 0,5 - 1 %.

2. Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewichtseinstellung

Die Reaktionszeiten der verwendeten Gemische von Mn, Ta, Mn-Oxiden und Ta-Oxiden sind bei 1000°C relativ kurz. Bei einem Großteil der Proben war die Reaktion bereits nach drei Tagen abgeschlossen. Um sicherzugehen, daß bei längeren Versuchszeiten keine weiteren Veränderungen mehr auftreten, wurden einzelne ausgewählte Proben länger getempert, wobei die Proben nach jeweils drei bis sieben Tagen frisch aufgerieben, neu eingeschmolzen und neu getempert wurden. Dieses Vorgehen schließt aus, daß sich metastabile Phasen bilden können, respektive, daß bei den Festkörperreaktionen ein "Panzerungseffekt" dergestalt auftritt, daß eine Reaktionsrinde um ein Substanzkorn den Innenteil des Korns abschirmt und ihn so der Reaktion entzieht. Diese Untersuchungen, die bis zu einer Versuchszeit von 21 Tagen durchgeführt wurden, zeigten keine Unterschiede in den Reaktionsprodukten zu den Versuchen, die nur über drei, oder in Einzelfällen (dort jeweils speziell vermerkt) vierzehn Tage durchgeführt wurden. Dies ist ein Beweis dafür, daß mit den Reaktionszeiten von drei, bzw. vierzehn

Tagen das Gleichgewicht erreicht wurde.

Um die Einstellung des Gleichgewichts besonders gut kontrollieren zu können, wurden alle ternären Gleichgewichte derart eingewogen, daß es sich bei den Einwaagesubstanzen jeweils nach Möglichkeit um nicht am Gleichgewicht beteiligte Substanzen handelte. Das völlige Verschwinden einer oder aller Einwaagesubstanzen ist dann ebenfalls ein definitiver Beweis für das Erreichen des Endgleichgewichts.

Um die Existenz der gefundenen Konoden noch einmal mit endgültiger Sicherheit zu beweisen, wurden Zusammensetzungen auf den Konoden jeweils durch sogenannte "Kreuzeinwaagen" hergestellt. Das völlige Verschwinden der beiden Einwaagesubstanzen sowie das Auftreten der beiden durch die Konode verbundenen Substanzen ist ein definitiver Beweis für die Gleichgewichtseinstellung und damit für die Existenz der Konode.

Ausgewählte Proben wurden zuerst drei Tage bei 1200°C in der Quarzglasampulle getempert, dann abgeschreckt, aufgemahlen, wieder eingeschmolzen und dann der Versuchstemperatur von 1000°C ausgesetzt, um so die Gleichgewichte auch von höheren Temperaturen her einzustellen. Die so hergestellten Proben zeigten keine Unterschiede zu den direkt auf 1000°C erhitzten. Bei Einstellung des Gleichgewichts von höheren Temperaturen her, wie von niedrigeren wurden also gleiche Ergebnisse erhalten. Dies ist ein Beweis dafür, daß das Gleichgewicht bei den vorliegenden Untersuchungen wirklich erhalten wurde.

Bei der Untersuchung von Gleichgewichten in der Quarzglasampulle könnte die Möglichkeit einer Aufnahme von Mangan oder Tantal durch das Quarzglas beziehungsweise eine Abgabe von Sauerstoff aus dem Quarzglas Änderungen der Kationen/Kationen-Verhältnisse respektive der Kationen/Sauerstoff-Verhältnisse bedingen.

Mit der oben geschilderten Methode durch stöchiometrische Einwaage aus Fe und Fe_2O_3 hergestelltes FeO wurde an der TU München mittels Mößbauer-Spektrometrie untersucht. Die Untersuchung ergab reines FeO ohne dreiwertiges Eisen (freundliche Mitteilung Frau Dr. Wagner). Die Nachweisgrenze beträgt etwa 1 % Fe^{3+} . Stöchiometrisches FeO reagiert bekannterweise sehr empfindlich auf Sauerstoffüberschuß, diese Untersuchung beweist deshalb, daß das Quarzglas bei den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Versuchsbedingungen keinen Einfluß auf das Gleichgewicht, insbesondere auf das Kationen-Sauerstoff-Verhältnis ausübt. Die bei der Herstellung der Mischung festgelegten Atom-Verhältnisse bleiben also während der Gleichgewichtseinstellung innerhalb der Quarzglasampulle konstant.

II. DIE HETEROGENEN GLEICHGEWICHTE IM SYSTEM Mn-Ta-O

Während die beiden Randsysteme Mn-O und Ta-O in der Vergangenheit bereits mehrfach eingehend untersucht worden sind und deshalb bereits so gut bekannt sind, daß auf eine weitergehende experimentelle Untersuchung im Rahmen dieser Arbeit verzichtet werden konnte, fehlen umfassende und genügend detaillierte Untersuchungen sowohl im Randsystem Mn-Ta als auch besonders im ternären Bereich Mn-Ta-O.

1. Die binären Randsysteme

a) Das binäre System Ta-O

Die einzelnen in der Literatur verfügbaren Daten über dieses System weichen sehr voneinander ab. Geordnet nach steigendem Sauerstoffanteil wurden bei verschiedenen Temperaturen folgende Tantal-Sauerstoff-Verbindun-

gen von verschiedenen Autoren hergestellt: Ta_4O (600-900°C) SCHÖNBERG 1954, TaO (600-900°C) SCHÖNBERG 1954, TaO_2 (1000-1050°C) WASSILEWSKI 1953, (1100°C) SCHÖNBERG 1954, Ta_2O_5 (1000-1050°C) WASSILEWSKI 1953.

Von WASSILEWSKI 1953 wurde der komplette Schnitt $Ta-O$ zwischen 1000°C und 1050°C untersucht. Dabei wurden folgende nichtstöchiometrische Mischbereiche festgestellt:

TaO bis 9,3 Atomprozent Sauerstoff

Ta_2O 32,5 bis 49,6 Atomprozent Sauerstoff

Ta_2O_5 ab 70 Atomprozent Sauerstoff

Von LEBKÜCHNER 1976 wurde das binäre System $Ta-O$ ausführlich bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken untersucht. Dabei konnten von den von früheren Autoren angegebenen Verbindungen nur folgende zwei gefunden werden:

TaO_2 und Ta_2O_5 .

Dabei existiert TaO_2 nur bei Temperaturen unterhalb von 1000°C. Bei 1000°C und darüber finden sich im System $Ta-O$ nur die festen Phasen Ta und Ta_2O_5 .

Dieselbe Feststellung konnte auch bei den experimentellen Untersuchungen im Laufe dieser Arbeit gemacht werden. Andere Verbindungen, wie etwa Ta_2O , Ta_4O oder TaO konnten nicht nachgewiesen werden.

b. Das binäre System $Mn-Ta$

Nach WALLBAUM 1941 existiert im System $Mn-Ta$ eine hexagonale Verbindung Mn_2Ta (37,79 Gewichtsprozent Mn), die eine Struktur von $MgZn_2$ -Typ besitzt (Laves-Phase). Diese weist nach ELLIOTT 1954 zwischen 800°C und 1400°C keine Phasenumwandlung auf. Nach GREENFIELD & BECK 1954 existiert in diesem binären System keine weitere binäre Phase.

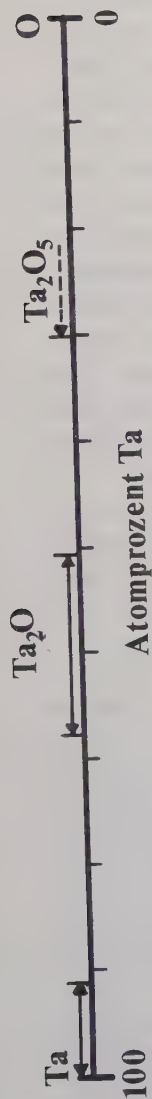


Abb.1. Das binäre System Ta-O nach WASSILEWSKI 1953 bei 1000° C.

◆ homogenes Reaktionsprodukt

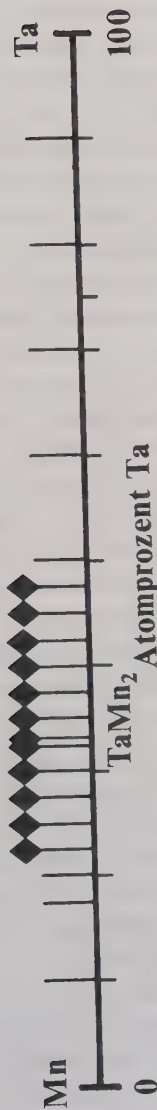


Abb.2. Das binäre System Mn - Ta nach eigenen Untersuchungen bei 1000° C.

(unter eigenem Dampfdruck)

Zur genauen Untersuchung des Systems wurden Mischungen von Tantal und Mangan nach dem weiter oben (A.I.1) bereits beschriebenen Verfahren bei 1000°C in der evakuierten Quarzglasampulle geglüht. Dabei wurde nach sieben Tagen Versuchsdauer die Ampulle an Luft abgeschreckt, die Probe nach dem Öffnen sorgfältig gemahlen, gemischt und dann noch einmal sieben Tage in der evakuierten Quarzglasampulle bei 1000°C getempert. Nach diesen vierzehn Tagen Temperzeit waren - je nach Lage des Einwaagepunkts - eine oder beide der eingewogenen Substanzen röntgenographisch nicht mehr nachzuweisen. Das Verschwinden einer oder beider eingewogener Phasen wurde als Beweis für das vollständige Einstellen des Gleichgewichts gewertet. Das einmalige Aufmahlen zur Verhinderung eines "Panzerungseffekts" resp. der Entstehung metastabiler Phasen erwies sich bei allen Proben als ausreichend. Kritische Einzelproben an den Grenzen zwischen einphasigem und zweiphasigem Bereich wurden bis zu vier Wochen getempert, wobei jede Woche die Probe abgeschreckt, aufgemahlen und dann wieder in eine evakuierte Quarzglasampulle eingeschmolzen wurde. Röntgenografisch beobachtbare Unterschiede zu den gleichen, bei einmaligem Aufmahlen nur zwei Wochen getemperten Proben konnten nicht festgestellt werden.

Untersucht wurden Mischungen von 10 zu 10 Atomprozent, im Bereich zwischen 15 Atomprozent Tantal und 50 Atomprozent Tantal von 5 zu 5 Atomprozent. Der Bereich zwischen 15 und 50 Atomprozent Tantal wurde in Schritten von 2,5 Atomprozent untersucht. Dabei ergab sich folgendes experimentelles Bild:

Für die Phase mit der stöchiometrischen Zusammensetzung " Mn_2Ta " wurde ein überraschender großer Bereich nicht-stöchiometrischer Ausdehnung festgestellt, der sich nach den Untersuchungen dieser Arbeit von 20 bis 47,5 Atomprozent Tantal erstreckt. Dieser nichtstöchiometrische Bereich ist damit also sehr viel größer als zum

Beispiel der des analogen Fe_2Ta , der sich von 28 bis 36 Atomprozent Tantal erstreckt (RAMAN 1966).

c. Das binäre System Mn-O

Im binären System Mn-O existieren die Oxide MnO, Mn_3O_4 , Mn_2O_3 und MnO_2 (RICHARDSON & JEFFES 1948). MnO_2 ist allerdings an Luft bei 1000°C nicht mehr stabil, es wandelt sich unter Sauerstoffabgabe bei 535°C in Mn_2O_3 um (Handbook of Chemistry and Physics 1974/75). In der evakuierten Quarzglasampulle ist es bei 1000°C nicht beständig.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten im System Mn-O ebenfalls nur die Verbindungen MnO, Mn_3O_4 und Mn_2O_3 festgestellt werden (Abb. 3).

2. Das ternäre System Mn-Ta-O

a. Bisherige Veröffentlichungen

Die Untersuchungen, die in den drei Randsystemen von verschiedenen Autoren durchgeführt worden sind, wurden bereits unter II. behandelt.

Von BERTAUT u.a. 1961 wurde die ternäre Verbindung $\text{Mn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ mit einer Struktur vom Korund-Typ synthetisiert. Wegen ihrer besonderen magnetoelektrischen Eigenschaften wurden diese Verbindung und weitere Niobate und Tantalate desselben Typs ausführlich untersucht (FISCHER u.a. 1972), ein Studium der Phasenbeziehungen unterblieb dabei aber. TURNOCK 1966a veröffentlichte experimentelle Untersuchungen im Teilsystem $\text{MnO-MnO}_{1,5}\text{-TaO}_{2,5}$ bei 1200°C . Die experimentelle Durchführung unterschied sich allerdings deutlich von der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methode:

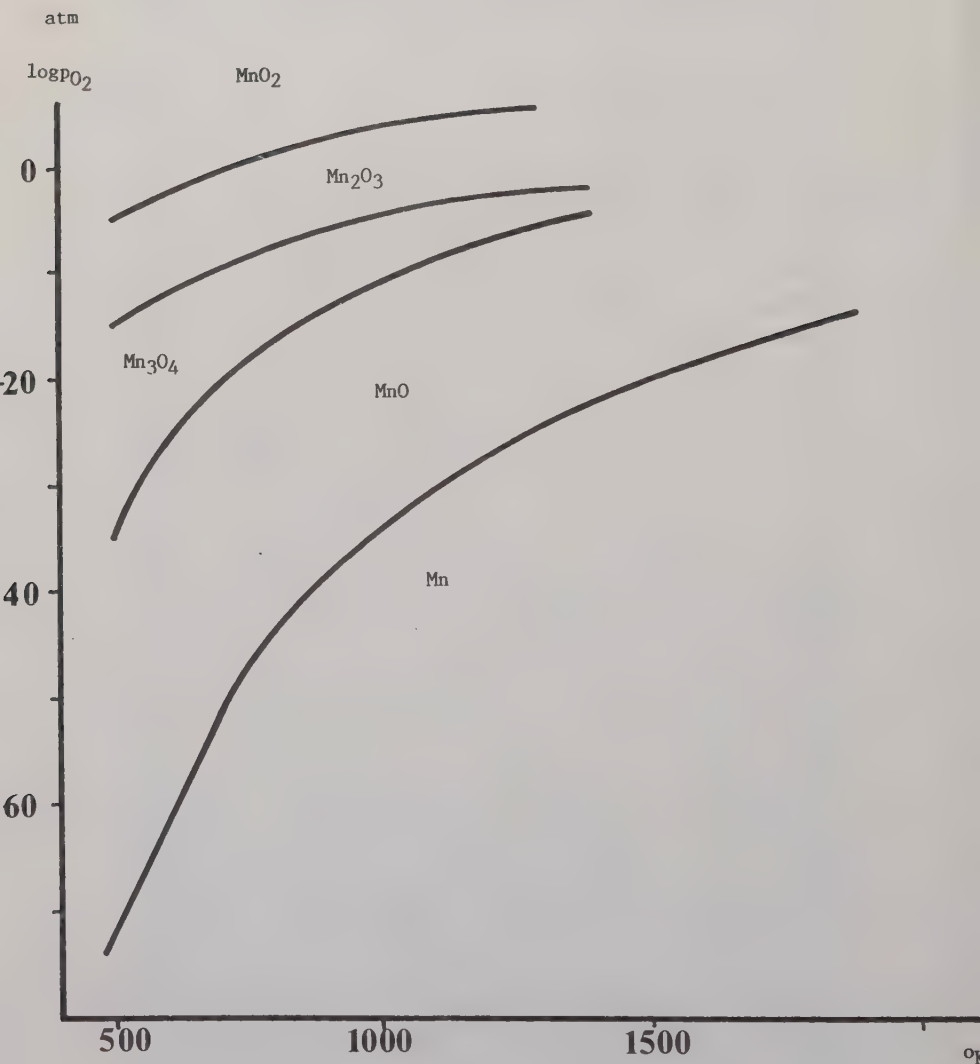


Abb.3. Die Sauerstoffpartialdrücke der einzelnen Manganverbindungen
(nach HAHN&MUAN, 1960; OTTO, 1964; SCHMAHL&STEMMLER, 1965).

Gemenge von Manganoxalat ($\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und Ta_2O_5 wurden im Ofen bei unterschiedlich eingestellten Sauerstoffpartialdrücken erhitzt. Die Versuchsdauer betrug 12 bis maximal 40 Stunden. Bei diesen Untersuchungen wurden fünf verschiedene Mangan-Tantal-Oxide bei 1200°C und Sauerstoffpartialdrücken von $p_{\text{O}_2} = 10^{-17}$ atm. gefunden. Dies waren im einzelnen (Abb. 4):

$\text{Mn}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$, $\text{Mn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Mn}_{1,4}\text{TaO}_{3,9}$, $\text{Mn}_{1,4}\text{TaO}_{4,2}$, MnTa_2O_6 . Die von TURNOCK 1966a gefundene Phase $\text{Mn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ ist nach Angaben des Autors identisch mit der von BERTAUT u.a. 1961 beschriebenen Verbindung mit Korund-Struktur gleicher Zusammensetzung, MnTa_2O_6 von TURNOCK 1966 entspricht dem bekannten Mangan-Endglied der Columbit-Gruppe.

Nach TURNOCK 1966a sind nicht alle gefundenen Phasen bei allen Sauerstoffpartialdrücken existent. Bei $p_{\text{O}_2}=1$ atm existieren $\text{Mn}_{1,4}\text{TaO}_{4,2}$ und MnTa_2O_6 , dagegen bei $p_{\text{O}_2}=10^{-17}$ atm $\text{Mn}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$, $\text{Mn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Mn}_{1,4}\text{TaO}_{3,9}$, MnTa_2O_6 . Die von TURNOCK 1966a experimentell ermittelten Phasenbeziehungen sind in den Abb. 4 und 5 dargestellt.

Von SCHRÖCKE 1975 wurden die Schnitte MnO-TaO_2 und $\text{MnO-TaO}_{2,5}$ experimentell nach der gleichen wie der im Rahmen dieser Arbeit angewandten Methode (Festkörperreaktionen in evakuierten Quarzglasampullen) untersucht. Diese Untersuchungen wurden bei 1000°C durchgeführt. Dabei ergaben sich deutliche Unterschiede zu den Veröffentlichungen von TURNOCK 1966a. Bei 27,6 Molprozent $\text{TaO}_{2,5}$ wurde im Schnitt $\text{MnO-TaO}_{2,5}$ eine Phase mit Korundstruktur gefunden, von 57 bis 66,6 Molprozent $\text{TaO}_{2,5}$ eine Phase mit Columbitstruktur. Weitere Phasen analog den von TURNOCK 1966a veröffentlichten wurden von SCHRÖCKE 1975 in diesem Schnitt bei 1000°C nicht nachgewiesen. Im Schnitt MnO-TaO wurde bei 1000°C keine ternäre Verbindung gefunden.

KAWAJIRI u.a. 1978 berichten von der Züchtung von Kristallen der Zusammensetzung MnTa_2O_6 mit Columbit-

Mol%

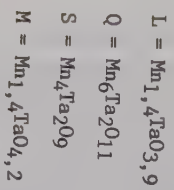


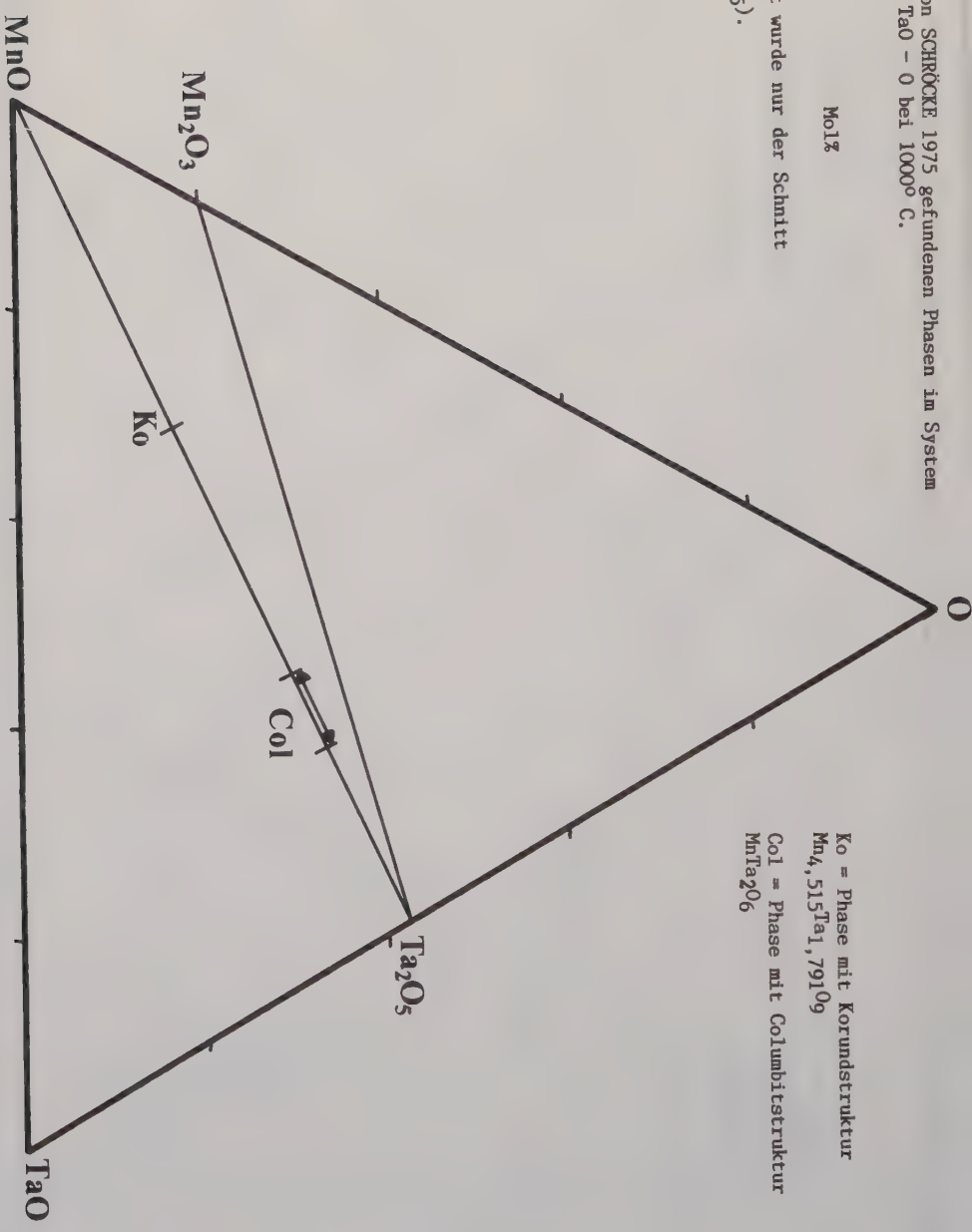
Abb. 6. Die von SCHROCKE 1975 gefundenen Phasen im System
 $\text{MnO} - \text{TaO} - \text{O}$ bei 1000°C .

Mol%

(untersucht wurde nur der Schnitt
 $\text{MnO} - \text{Ta}_2\text{O}_5$).

Ko = Phase mit Korundstruktur
 $\text{Mn}_4,515\text{Ta}_1,791\text{O}_9$
 Col = Phase mit Columbiststruktur
 MnTa_2O_6

- 16 -



struktur aus einer Schmelze mit $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{B}_2\text{O}_3$ unterhalb 1300°C .

b. Eigene experimentelle Untersuchungen im System
Mn-Ta-O bei 1000°C

Alle Experimente wurden unter Anwendung der in I. erläuterten Methodik durchgeführt. Eine Tabelle sämtlicher Einwaagen und der auf röntgenografischem Wege ermittelten Reaktionsprodukte findet sich im Anhang.

α. Der Schnitt $\text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5$

Dieser Schnitt schneidet das System zur Sauerstoffseite hin ab. Oberhalb dieses Schnittes gibt es bei 1000°C und Sauerstoffpartialdrücken bis zu einer Atmosphäre keine festen Phasen mehr.

Bei den Untersuchungen dieser Arbeit konnte auf dem Schnitt $\text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ keine ternäre Phase festgestellt werden. Sämtliche Einwaagen auf diesem Schnitt ergaben als Ergebnis immer nur Mn_2O_3 in Koexistenz mit Ta_2O_5 . Insbesondere konnte keine Phase der Zusammensetzung MnTaO_4 festgestellt werden. Dies stimmt überein mit den Untersuchungen von TURNOCK 1966a, der MnTaO_4 nur unterhalb 1000°C und bei 1 atm Sauerstoffdruck synthetisieren konnte.

Bei 1000°C ist diese Phase im Gegensatz zu FeTaO_4 unter den im Rahmen dieser Arbeit angewandten Sauerstoffpartialdruckbedingungen nicht stabil.

p. Der Schnitt $\text{MnO} - \text{Ta}_2\text{O}_5$

Auf diesem Schnitt liegen vier der fünf von TURNOCK 1966a gefundenen ternären Phasen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten davon nur zwei nachgewiesen werden.

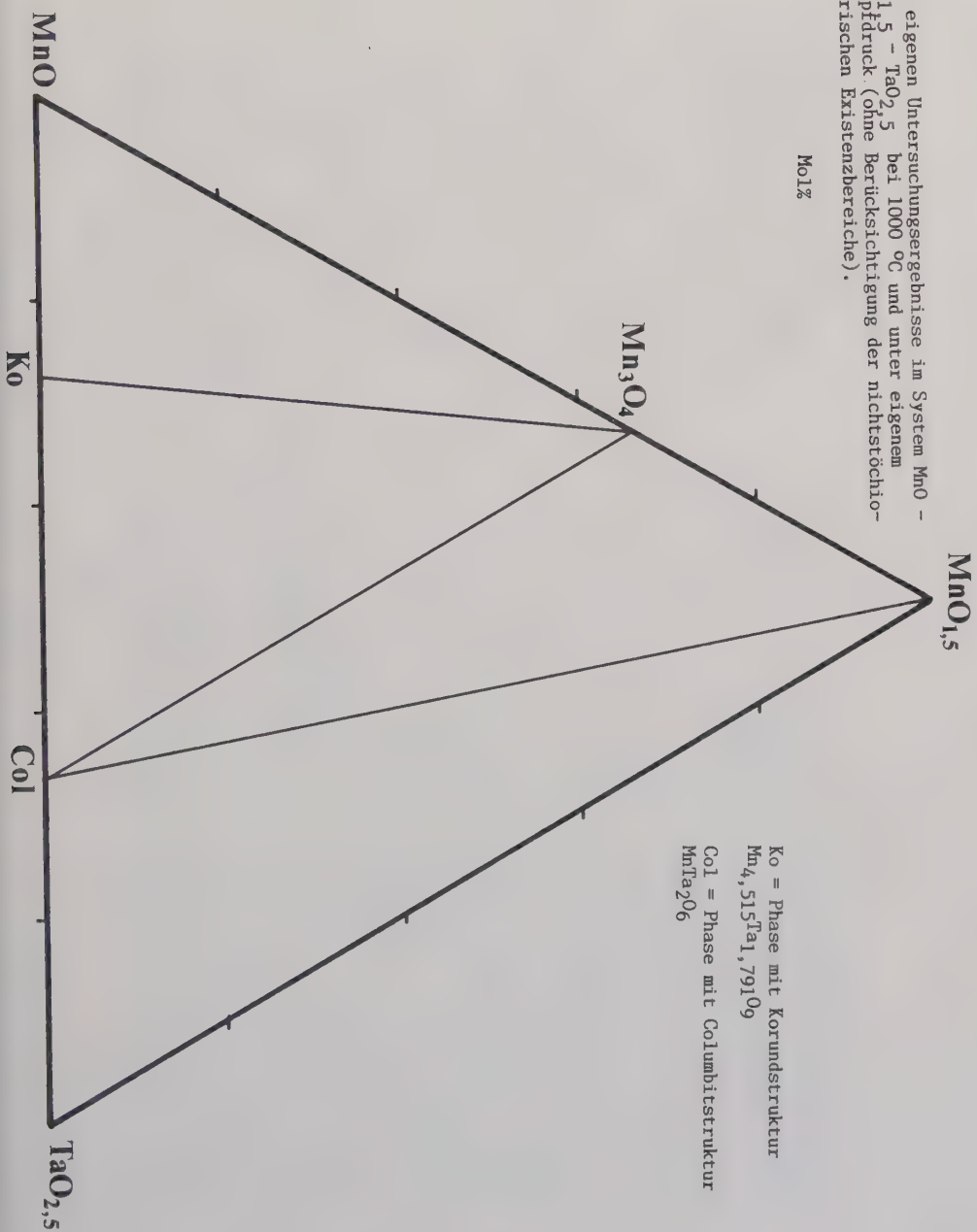
Zwischen 26 und 28,5 Molprozent $\text{TaO}_{2,5}$ liegt eine nichtstöchiometrische Phase mit einer Struktur vom Korundtyp. Das Röntgendiagramm stimmt mit dem von BERTAUT u.a. 1961 für die Verbindung $\text{Mn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ genannten überein. Bei 33,3 Molprozent $\text{TaO}_{2,5}$, was der von BERTAUT u.a. 1961 angegebenen Zusammensetzung entspricht, konnte dagegen keine einheitliche Phase festgestellt werden. Einwaagen der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{Mn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ ergaben immer die Koexistenz der Phase mit Korundstruktur mit MnTa_2O_6 . Um sicherzugehen, daß das Reaktionsgleichgewicht erreicht wurde und keine metastabilen Phasen gebildet wurden, wurden Proben der Zusammensetzung $\text{Mn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ nicht nur mit den Ausgangssubstanzen MnO und Ta_2O_5 , sondern zusätzlich auch aus Mn , Mn_2O_3 und Ta_2O_5 eingewogen. Die Versuchsergebnisse waren in beiden Fällen absolut identisch.

Die experimentellen Ergebnisse von SCHRÖCKE 1975 (Phase mit Korundstruktur bei 27,6 Molprozent $\text{TaO}_{2,5}$) stimmen mit den Ergebnissen dieser Arbeit vollkommen überein.

Zwischen 62 und 67 Molprozent wurde eine Phase mit Columbitstruktur gefunden, deren Röntgendaten vollständig mit denen von stöchiometrischen MnTa_2O_6 (=Manganotantalit) übereinstimmen. Damit stimmen die Ergebnisse auch hier mit den Daten von SCHRÖCKE 1975 gut überein, allerdings wurde eine etwas geringere Ausdehnung des Existenzbereichs der Phase mit Columbitstruktur in Richtung MnO festgestellt.

Von den von TURNOCK 1966a bei 1200°C gefundenen Verbindungen im Schnitt $\text{MnO}-\text{TaO}_{2,5}$ konnten im Laufe dieser Arbeit bei 1000°C nur MnTa_2O_6 und $\text{Mn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ nachgewiesen

Abb. 7. Die eigenen Untersuchungsergebnisse im System $\text{MnO} - \text{MnO}_{1,5} - \text{TaO}_{2,5}$ bei 1000 °C und unter eigenem Dampfdruck (ohne Berücksichtigung der nichtstöchiometrischen Existenzbereiche).



werden, letzteres aber, wie schon weiter oben erläutert, mit einem nichtstöchiometrischen Existenzbereich, der den Punkt $\text{Mn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ nicht mit einschließt. Alle anderen bei TURNOCK 1966 genannten Phasen konnten nicht gefunden werden. Allerdings stimmt die Zusammensetzung $\text{Mn}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ der Phase Q bei TURNOCK 1966 im Rahmen der Versuchsgenauigkeit mit dem MnO-reicheren Grenzmischkristall der Phase mit Korundstruktur überein, das von TURNOCK 1966 a angegebene Röntgendiagramm der Phase Q ist aber deutlich unterschiedlich (andere Struktur).

γ. Der Existenzbereich der Phase mit Korundstruktur

Die Phase mit Korundstruktur hat im Schnitt $\text{MnO-TaO}_{2,5}$ bei 1000°C einen Existenzbereich von 26 bis 28,4 Molprozent $\text{TaO}_{2,5}$. Die beiden Grenzmischkristalle haben die Zusammensetzung $\text{Mn}_{4,791}\text{Ta}_{1,693}\text{O}_9$ und $\text{Mn}_{4,515}\text{Ta}_{1,791}\text{O}_9$. Zu höheren Sauerstoffgehalten konnte keine röntgenographisch nachweisbare Ausdehnung des Existenzbereichs festgestellt werden. Insbesondere konnte im Rahmen der röntgenographischen Nachweisbarkeit keine Mischbarkeit mit Mn_3O_4 festgestellt werden. Gleiches gilt für Mn_2Ta .

Eine Substanz der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{Mn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ konnte bei den Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden werden. Auch im analogen System $\text{Fe} - \text{Ta} - \text{O}$ existiert stöchiometrisches $\text{Fe}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ nicht (LEBKÜCHNER-NEUGEBAUER 1984).

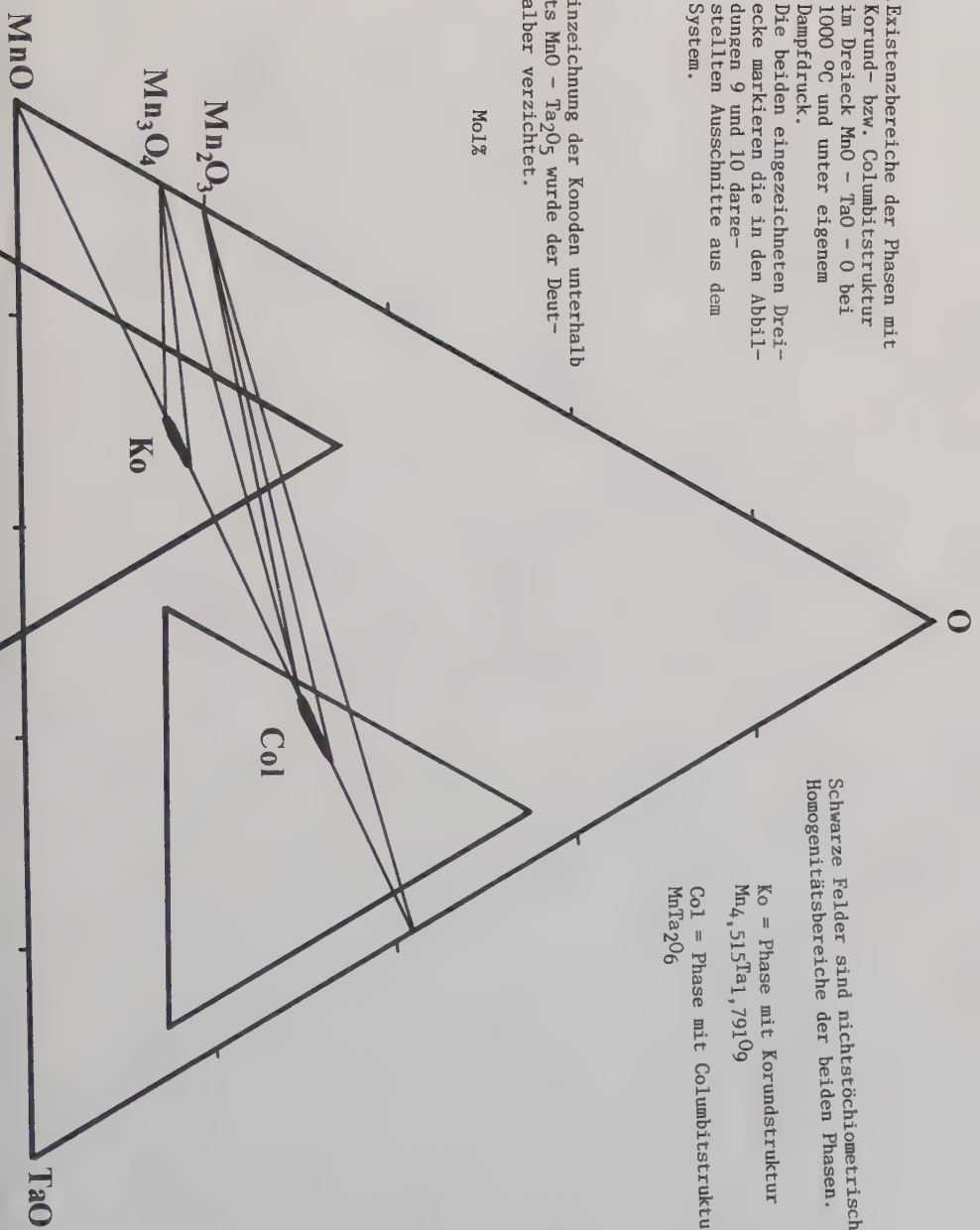
Von BERTAUT u.a. 1961 wurde, wie schon unter A.II.2.a. erwähnt, eine Substanz der Zusammensetzung $\text{Mn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ synthetisiert, eine Substanz dieser stöchiometrischen Zusammensetzung wurde von FISCHER u.a. 1972 auf ihre magnetoelektrischen Eigenschaften hin untersucht. Auch TURNOCK 1966 a gibt bei 1200°C eine Phase der Zusammensetzung $\text{Mn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ an (Abb. 5).

Abb.8. Existenzbereiche der Phasen mit Korund- bzw. Columbitstruktur im Dreieck $\text{MnO} - \text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{O}$ bei 1000 °C und unter eigenem Dampfdruck. Die beiden eingezeichneten Dreiecke markieren die in den Abbildungen 9 und 10 dargestellten Ausschnitte aus dem System.

Schwarze Felder sind nichtstöchiometrische Homogenitätsbereiche der beiden Phasen.

Ko = Phase mit Korundstruktur
 $\text{Mn}_{4,515}\text{Ta}_{1,791}\text{O}_9$
 Col = Phase mit Columbitstruktur
 MnTa_2O_6

Mol%



Die Einzelzeichnung der Konoden unterhalb des Schnitts $\text{MnO} - \text{Ta}_2\text{O}_5$ wurde der Deutlichkeit halber verzichtet.

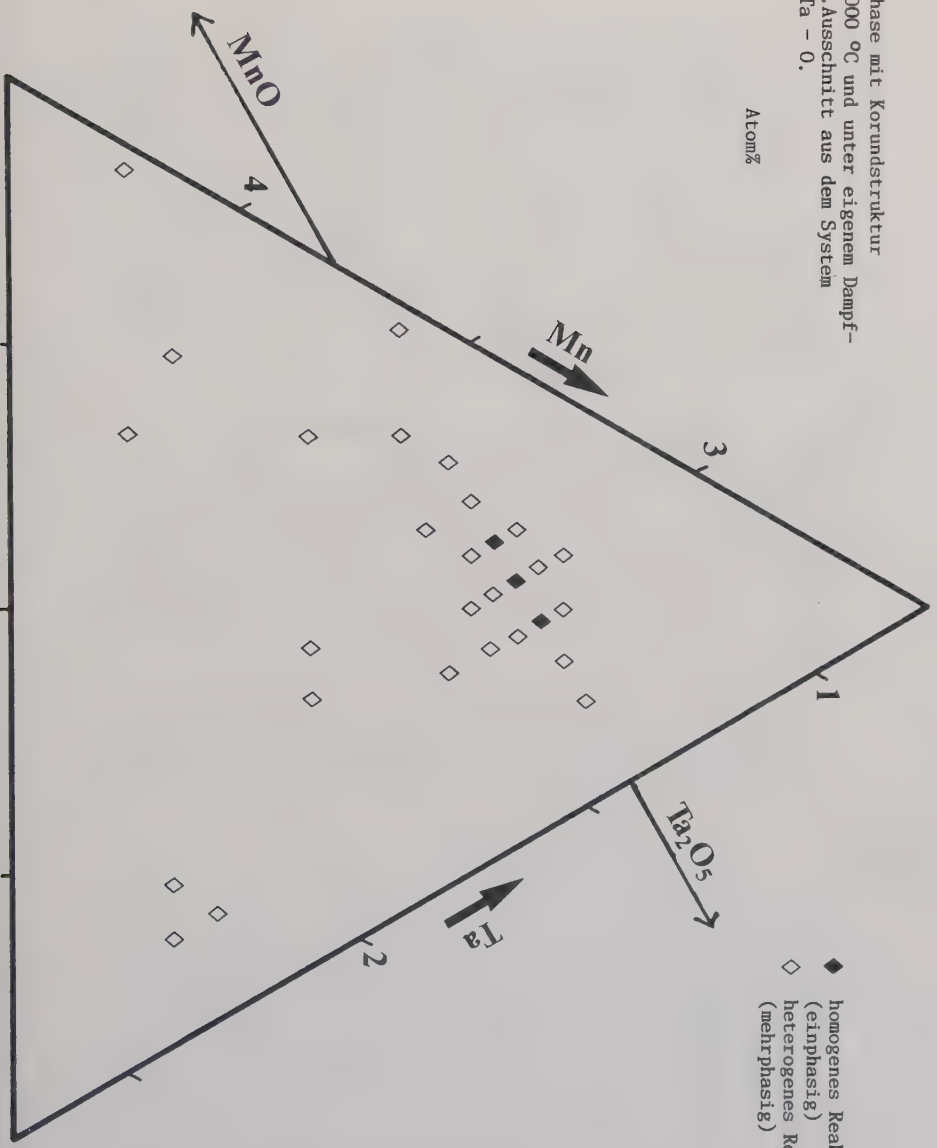
Alle diese Phasen weisen ein Röntgendiagramm auf, das untereinander und mit dem der im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Phase mit Korundstruktur identisch ist.

Für die Tatsache, daß der von allen zitierten Autoren angegebene Punkt stöchiometrischer Zusammensetzung nicht im Existenzbereich der Phase mit Korundstruktur, wie er im Rahmen dieser Arbeit gefunden wurde, liegt, lassen sich mehrere verschiedene Begründungen finden:

1. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Existenzbereich bei 1000°C untersucht, das "stöchiometrische" $\text{Mn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ der zitierten Autoren wurde aber jeweils bei höheren Temperaturen hergestellt (FISCHER u.a. 1972 geben keine Daten für die Herstellung der von ihnen untersuchten Substanz an). Es könnte also so sein, daß der Existenzbereich der Phase mit Konrundstruktur sich zu höheren Temperaturen verengt und gleichzeitig zu höheren $\text{TaO}_{2,5}$ -Gehalten verschiebt, so daß etwa bei 1200°C der Punkt der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{Mn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ erreicht ist.
2. Die Röntgendiagramme der Phase mit Korundstruktur und der Phase mit Columbitstruktur ähneln sich in gewissen Bereichen. Insbesondere fallen einige der stärksten Reflexe der Phase mit Columbitstruktur im Rahmen der Meßgenauigkeit mit Reflexen der Phase mit Korundstruktur zusammen. Geht man davon aus, daß der Anteil der Phase mit Columbitstruktur am Punkt $\text{Mn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ sehr klein ist, somit die Reflexe der Phase mit Columbit-Struktur im Mischdiagramm, das man von einer Einwaage $\text{Mn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ erhält, ziemlich schwach sind, erscheint die Möglichkeit nicht unwahrscheinlich, daß man die restlichen, nicht koinzidierenden Reflexe der Phase mit Columbitstruktur einfach übersehen hat. Dies erscheint besonders wahrscheinlich, wenn man annimmt, daß bei den Untersuchungen noch eine Debye-Scherrer-Kamera mit dem

b.9 Die Phase mit Korundstruktur
bei 1000 °C und unter eigenem Dampf-
druck, Ausschnitt aus dem System
Mn - Ta - O.

Atom%



- ◆ homogenes Reaktionsprodukt
(einphasig)
- ◇ heterogenes Reaktionsprodukt
(mehrphasig)

gegenüber einer Guinier-Kamera nur halben Kamera-Durchmesser verwendet wurde. Überdies waren damals nichtstöchiometrische Existenzbereiche bei Verbindungen dieser Systeme noch kaum bekannt, nach derartigen Erscheinungen wurde demzufolge auch gar nicht gesucht. Bei Berücksichtigung des vorstehend Ausgeführten könnte man also annehmen, daß die Existenz von zwei Phasen (Phase mit Korundstruktur und Phase mit Columbitstruktur) am Einwaagepunkt $\text{Mn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ übersehen wurde.

Um zwischen den beiden Deutungsmöglichkeiten eine Unterscheidungsmöglichkeit treffen zu können, wurde eine Probe der Zusammensetzung $\text{Mn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ bei 1200°C getempert. Bei der röntgenografischen Untersuchung des Reaktionsproduktes konnten neben den Linien der Phase mit Korundstruktur auch sehr schwache Linien gefunden werden, die der Phase mit Columbitstruktur zugeordnet werden können.

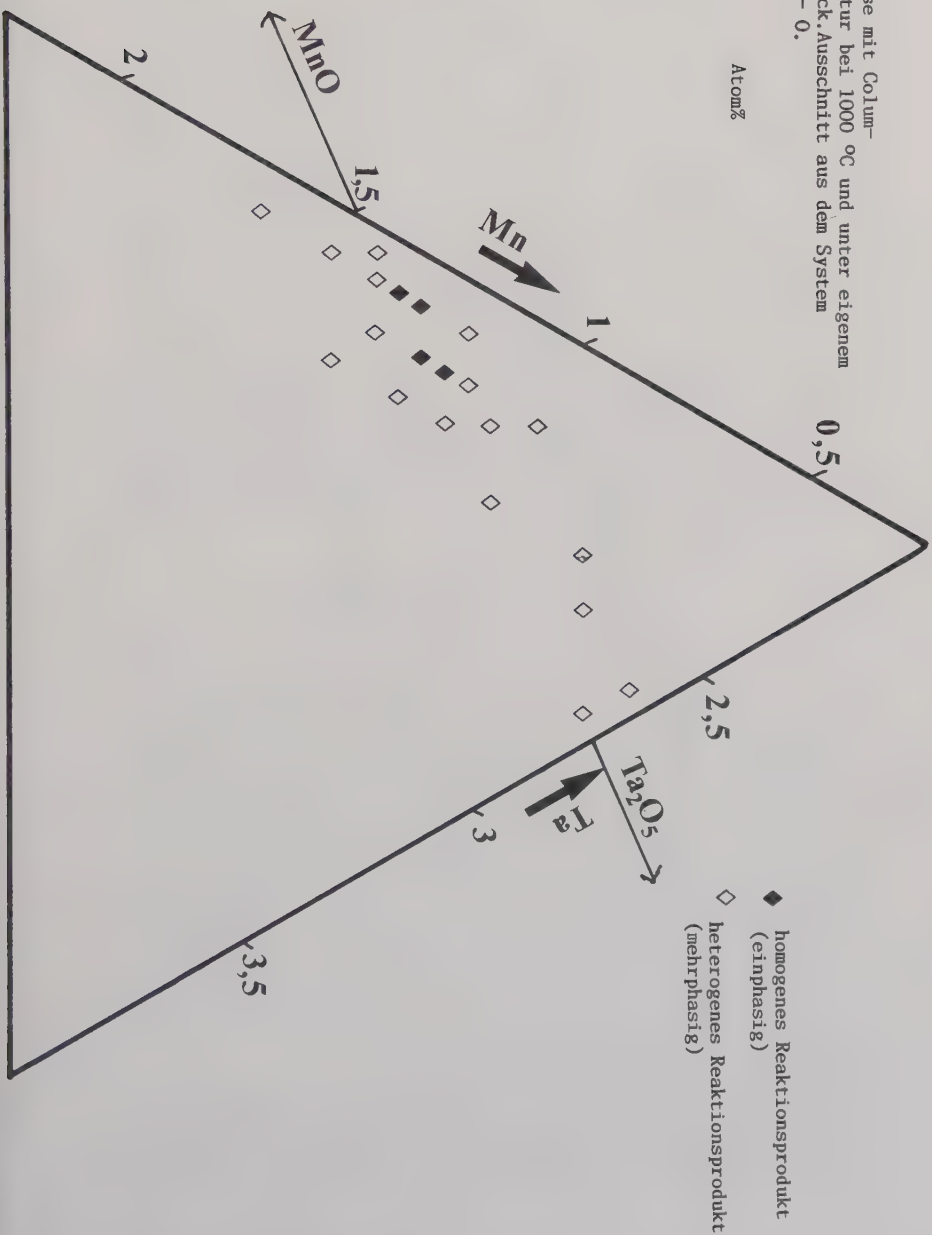
Dies bedeutet darauf hin, daß die Interpretationsmöglichkeit 2.) die Zutreffende ist. Die schwachen Reflexe der Phase mit Columbitstruktur wurden wohl immer übersehen.

6. Der Existenzbereich der Phase mit Columbitstruktur

Im Schnitt $\text{MnO-TaO}_{2,5}$ wurde der Existenzbereich der Phase mit Columbitstruktur von 62 bis 67 Molprozent $\text{TaO}_{2,5}$ festgestellt. Die Grenzmischkristalle haben die Zusammensetzung $\text{Mn}_{1,181}\text{Ta}_{1,927}\text{O}_6$ und $\text{Mn}_{0,988}\text{Ta}_{2,005}\text{O}_6$.

Eine Ausdehnung des Existenzbereichs dieser Phase von diesem Schnitt weg in Richtung Mn_3O_4 , Mn_2O_3 und TaMn_2 konnte im Rahmen der röntgenographischen Nachweisbarkeit nicht festgestellt werden. Eine Mischkristallbildung mit diesen Phasen existiert also nicht.

Abb. 10. Die Phase mit Columbitstruktur bei 1000 °C und unter eigenem Dampfdruck, Ausschnitt aus dem System Mn - Ta - O.



Die Existenzbereiche der ternären Phasen im System Mn-Ta-O sind also deutlich kleiner als die im verwandten System Fe-Ta-O (LEBKÜCHNER-NEUGEBAUER 1984).

Dies mag mit folgender Tatsache zusammenhängen: Im Gegensatz zu den analogen Eisen-Verbindungen, die immer schwarz sind, sind die Mangan-Verbindungen sehr hell gefärbt (beige, hellrosa bis weiß). Dies deutet auf einen gegenüber den Eisenverbindungen stark erhöhten kovalenten Bindungsanteil bei den Manganverbindungen hin. Dies bedeutet aber wiederum, daß die Manganverbindungen sehr viel empfindlicher auf Unregelmäßigkeiten in der Struktur, wie etwa Nichtstöchiometrie-Effekte, reagieren müssen, als die analogen Strukturen der Eisenverbindungen. Daraus folgt zwangsläufig dann eine Reduzierung des nichtstöchiometrischen Existenzbereichs der Manganverbindungen gegenüber dem der analogen Eisenverbindung.

6. Die ternären Dreiphasenkoexistenzen

Aus den unter A.II.2.b.α-δ dargelegten Ergebnissen ergeben sich die im folgenden aufgeführten Dreiphasenkoexistenzen. Dabei werden für die Phase mit Korundstruktur respektive die Phase mit Columbitstruktur nur die Kürzel Ko respektive Col verwendet. Aufgrund der sehr geringen Ausdehnung der nichtstöchiometrischen Existenzbereiche konnte experimentell nicht festgestellt werden, wo am jeweiligen Existenzbereich die Konoden ansetzen. Deshalb wurde bei der Angabe der Dreiphasenkoexistenzen auf S. 29 bewußt auf die Nennung der Grenzmischkristalle verzichtet.

Ähnliches gilt für die Phase "TaMn₂".

In Koexistenz mit Tantal muß die tantalreichere Phase koexistieren, ebenso wie mit Mangan der manganreichere Grenzmischkristall, dagegen war es wegen der geringen

Abb. 11. Phasenbeziehungen im System Mn - Ta - O
bei 1000 °C und unter eigenem Dampf-
druck ohne Berücksichtigung der
nichtstöchiometrischen Mischbar-
keiten.

Mol%

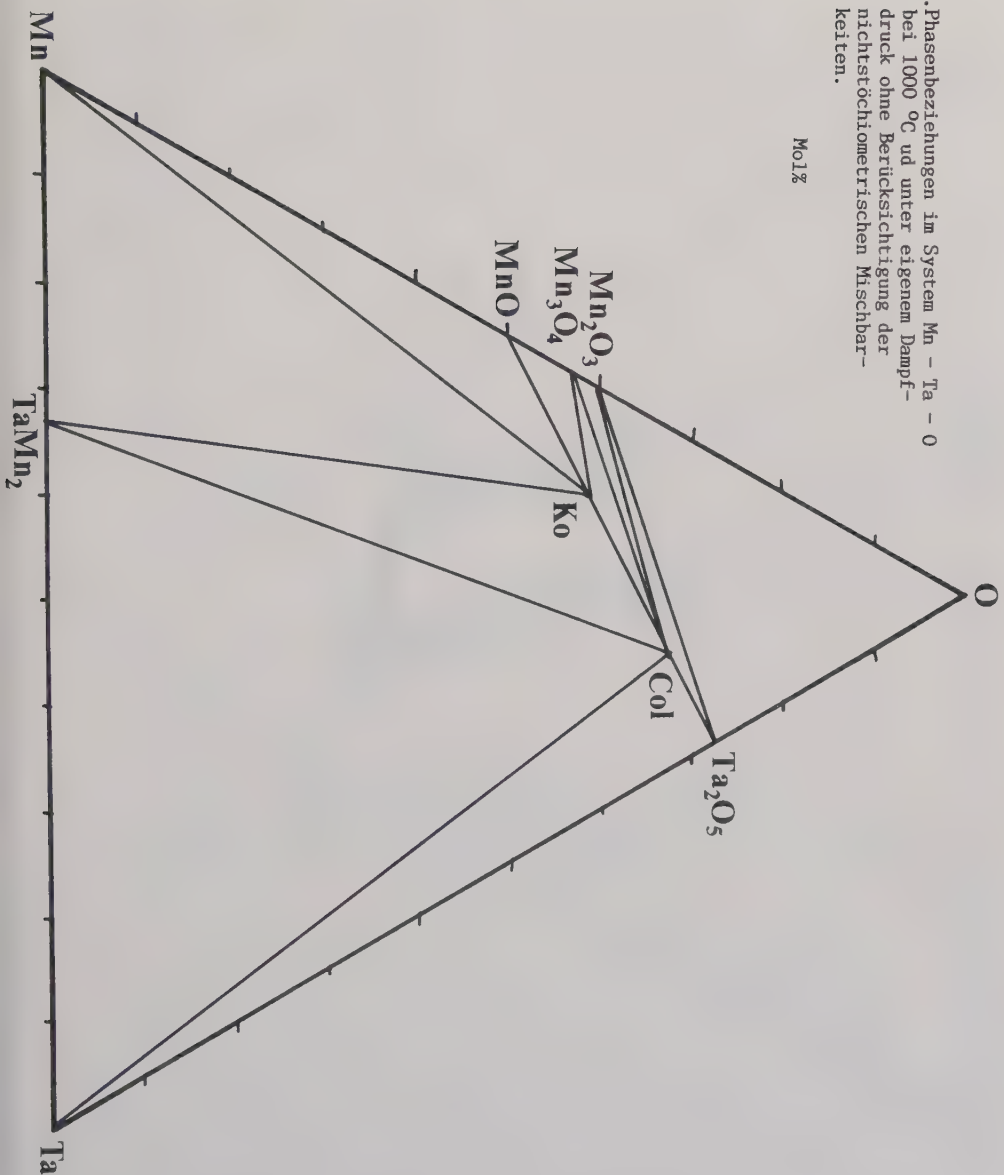
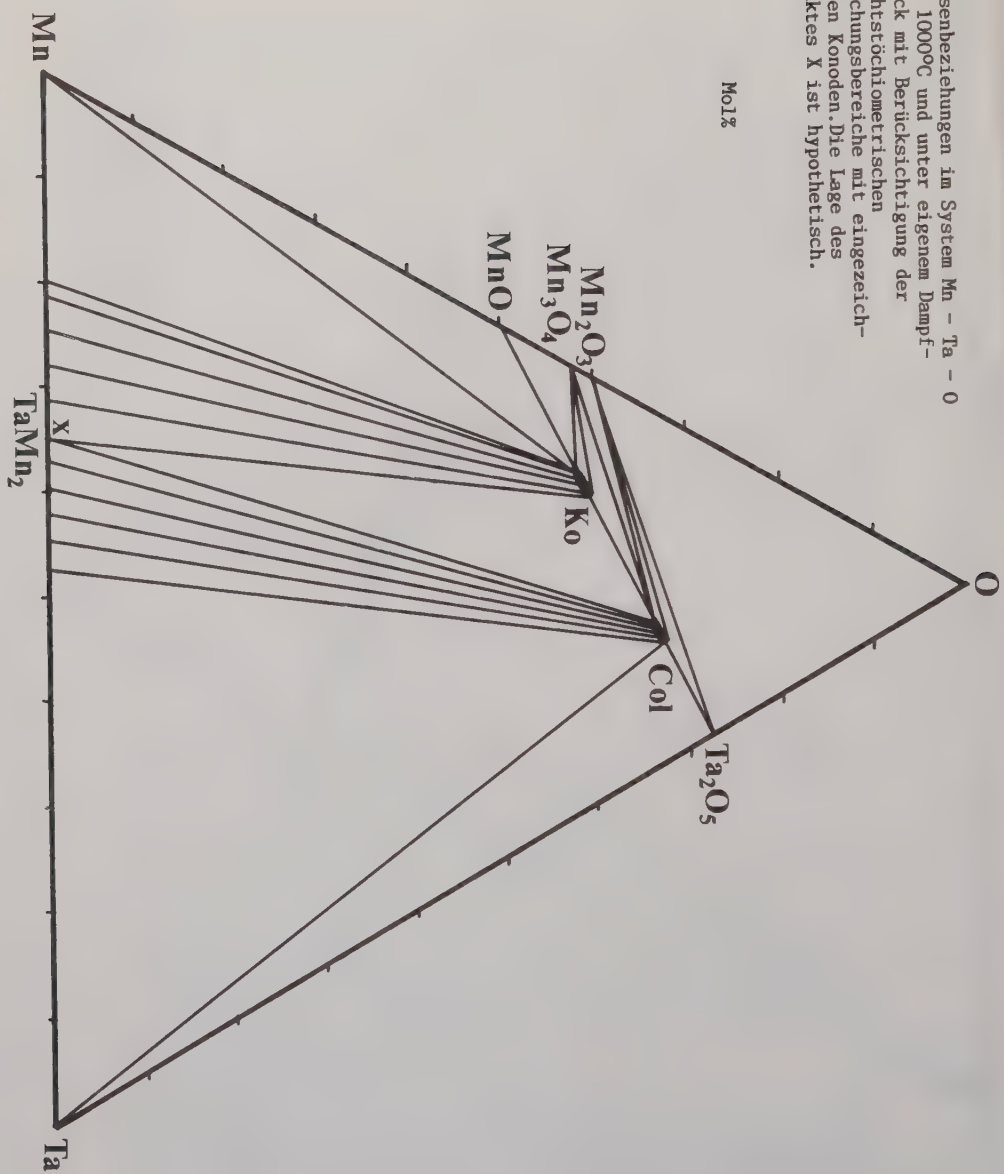
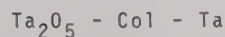
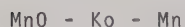
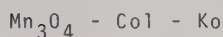
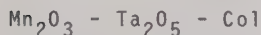


Abb. 12. Phasenbeziehungen im System Mn - Ta - O bei 1000°C und unter eigenem Dampfdruck mit Berücksichtigung der nichtstöchiometrischen Mischungsbereiche mit eingezeichneten Konoden. Die Lage des Punktes X ist hypothetisch.



Röntgenstreuung und den demgemäß schwachen Reflexen von "TaMn₂" nicht möglich, experimentell festzustellen, wo die Konoden der Dreiphasenkoexistenz Phase mit Korundstruktur - "TaMn₂" - Phase mit Columbitstruktur ansetzen. Deshalb wurde im folgenden auch hier auf die Angabe des jeweiligen Grenzmischkristalls (siehe A.II.1.b.) verzichtet.

Die ternären Koexistenzen der Festkörper lauten bei 1000°C:



Mit der koexistierenden Gasphase verbleibt für die 4 - Phasen - Koexistenzen noch ein Freiheitsgrad. Damit ist $p_{\text{O}_2} = f(T)$ eindeutig festgelegt.

B. ELEKTROCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN IM SYSTEM Mn-Ta-O

I. ELEKTROCHEMISCHE GRUNDLAGEN

Zur Feststellung der molaren freien Standardenthalpien der Verbindungen im System Mn-Ta-O wurde die elektromotorische Kraft (EMK) geeignet zusammengesetzter Festkörperzellen gemessen (TRUMM 1971, HOCHLEITNER 1979, LEBKÜCHNER-NEUGEBAUER 1984):

Die allgemeine Beziehung zwischen der gemessenen Spannung zwischen den beiden elektrochemischen Teilzellen (Versuchsaufbau siehe B.II.1) und der freien Reaktionsenthalpie G_R lautet folgendermaßen:

$$G_R = - zFE \quad (G1. 1)$$

Dabei bedeuten:

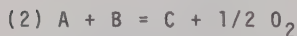
G_R = freie Reaktionsenthalpie

z = Wertigkeit des Ladungsträgers

F = Faradaykonstante

E = gemessene EMK

Mit O_2 als durch die permeable Membran (im Rahmen dieser Arbeit mit Calcium dotiertes ZrO_2 , siehe B.II.1) diffundierendem Ladungsträger gelten für die beiden Teilzellen folgende Reaktionstypen:



Hieraus ergibt sich:

$$G_R = - R \cdot T \ln \left[\frac{p_{O_2}^I}{p_{O_2}^{II}} \right]^{1/2} = - z \cdot F \cdot E \quad (G1. 2)$$

Dabei bedeuten zusätzlich:

R = allgemeine Gaskonstante

T = Temperatur in Grad Kelvin

$p_{O_2}^I$ = Sauerstoffpartialdruck der zu untersuchenden Probe

$p_{O_2}^{II}$ = Sauerstoffpartialdruck des Vergleichspuffergemischs
(=Vergleichselektrode)

Wenn der Sauerstoffpartialdruck der Reaktion (1) bekannt oder berechenbar ist (Vergleichselektrode, $p_{O_2}^{II}$ in obiger Gleichung), dann kann mittels des gemessenen Werts der EMK (E) der Sauerstoffpartialdruck der Reaktion (2) ($=p_{O_2}^I$) berechnet werden:

$$E = \frac{RT}{z \cdot F} \ln \left[\frac{p_{O_2}^I}{p_{O_2}^{II}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Volt, } ^\circ K, \text{ atm}) \quad (G1. 3)$$

Daraus folgt durch Umformung für den Sauerstoffpartialdruck der zu untersuchenden Probe:

$$\ln p_{O_2}^I = \frac{2 \cdot E z F}{R \cdot T} + \ln p_{O_2}^{II} \quad (G1. 4)$$

Der Zusammenhang zwischen gemessener EMK und molarer freier Reaktionsenthalpie G_R° pro Mol O_2 lautet folgendermaßen:

$$G_R^\circ = - 2zFE \quad (\text{cal, Volt}) \quad (G1. 5)$$

Für die molaren freien Standardenthalpien G° der an den Reaktionen vom Typ (2) beteiligten Verbindungen und Elemente gilt:

$$\frac{1}{2} G_R^\circ = G_C^\circ + \frac{1}{2} G_{O_2}^\circ - G_A^\circ - G_B^\circ \quad (G1. 6)$$

Wenn die molaren freien Standardenthalpien von O_2 , A und B bekannt sind läßt sich hieraus und mit dem aus der

EMK-Messung gewonnenen Wert von G_R° die unbekannte molare freie Standardenthalpie G_C° berechnen:

$$G_C^\circ = \frac{1}{2} G_R^\circ - \frac{1}{2} G_{O_2}^\circ + G_A^\circ + G_B^\circ \quad (Gl. 7)$$

II. DIE MESSUNGEN DER ELEKTROMOTORISCHEN KRAFT (EMK)

1. Die experimentelle Durchführung

Die sich aus der Ermittlung der ternären Koexistenzen der Festkörper (siehe A.II.2.b.e.) ergebenden koexistierenden Oxid- respektive Oxid-Element-Gemische wurden im ungefähren Volumenverhältnis 1:1:1 hergestellt. Dabei ist die Herstellung eines bestimmten Molverhältnisses nicht nötig, da sich immer die gleiche EMK ergibt, solange nur alle drei koexistierenden Phasen vorhanden sind. Um eine möglichst schnelle Einstellung des Gleichgewichts möglichst bereits beim ersten Aufheizen zu gewährleisten, wurden die Gemische sorgfältig im Achatmörser gemischt. Dabei wurde der Mischung von Hand der Vorzug gegeben, da sie speziell bei Gemischen von Substanzen unterschiedlichen Feinheitsgrades und unterschiedlicher Kohäsionskräfte (z.B. Ta und Ta_2O_5) bessere Ergebnisse zeitigt, als die automatische Mischung.

Der experimentelle Aufbau der EMK-Messung wurde bereits von TRUMM 1971 und LEBKÜCHNER-NEUGEBAUER 1984 ausführlich dargestellt. Da der zur Durchführung dieser Arbeit verwendete apparative Aufbau identisch mit dem von LEBKÜCHNER-NEUGEBAUER 1984 verwendeten ist, soll auf dessen Beschreibung nur kurz eingegangen werden. Als Festkörperelektrolyt diente mit Calciumoxid stabilisiertes Zirkonoxid (Zr 23, Degussa) in Form einer unten geschlossenen Röhre (closed-end tube type bei SATO 1971). Die genaue Herstellung der Meßzelle ist bei LEBKÜCHNER-NEUGEBAUER 1984 ausführlich beschrieben (den

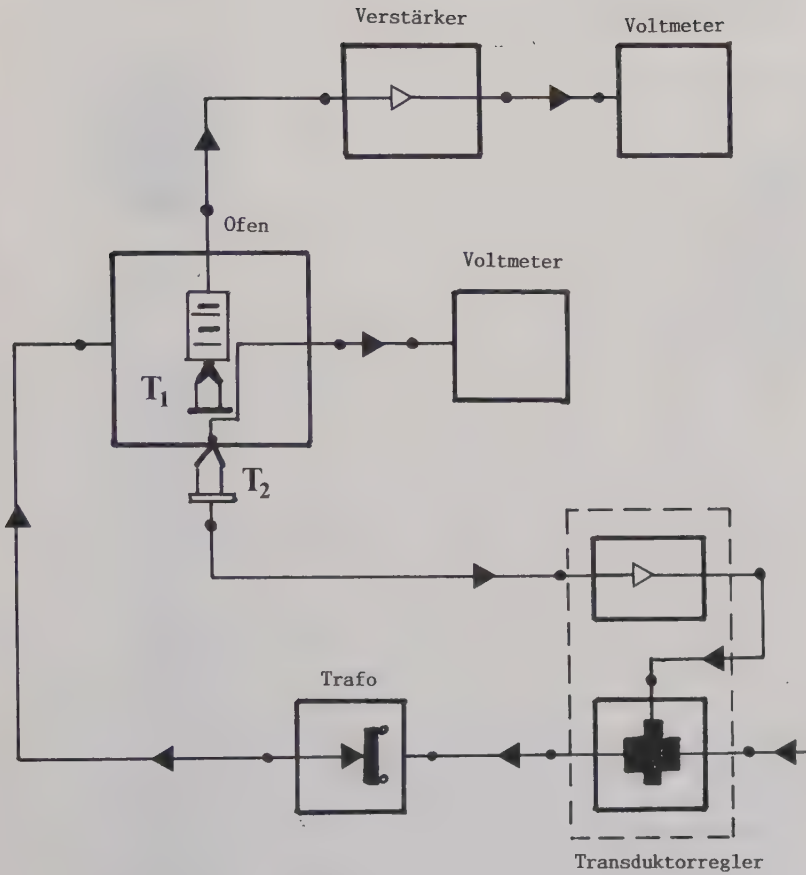


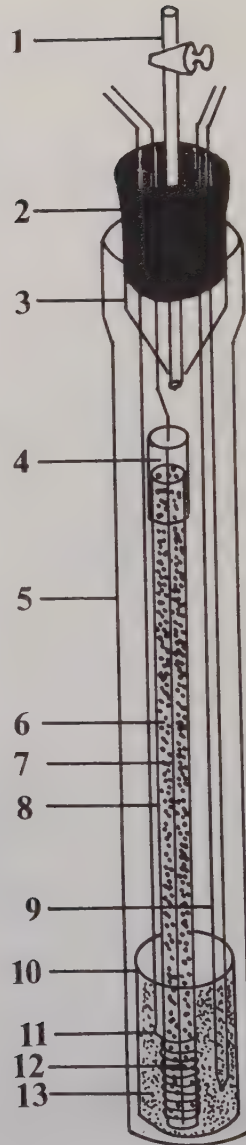
Abb.13. Schematisch gezeichneter Schaltplan zum Versuchsaufbau der Messung elektromotorischer Kräfte (nach LEBKÜCHNER - NEUGEBAUER, 1984).

T_1 = Thermoelement in der Meßzelle

T_2 = Thermoelement zur Regelung des Ofens.

Abb.14. Schematischer Aufbau einer
EMK - Meßapparatur (nach
LEBKÜCHNER-NEUGEBAUER, 1984).

1. Anschluß zur Vakuum-Pumpe
2. Dichtung
3. Schliff
4. Teflonstopfen
5. Quarzglasrohr
6. Al_2O_3 - Pulver
7. Pt - Draht
8. Elektrolyt (ZrO_2 mit CaO)
9. Meßthermoelement
10. Quarzglasrohr
11. Pt - Draht
12. Untersuchungssubstanz
13. Vergleichselektrode



schematischen Aufbau siehe Abbildung 14).

Die Zirkonoxid-Röhre wurde mit Ausnahme der Messungen gegen Luft immer mit Pizein gasdicht verschlossen, die Versuchsapparatur evakuiert. Die verwendeten Vergleichselektroden werden in B.II.4 behandelt.

Jede Probe wurde von Zimmertemperatur aus mit fünf Grad pro Minute aufgeheizt, ab etwa 600°C wurde die resultierende EMK von 0,1 zu 0,1 mV Thermospannung gemessen, das entspricht Temperaturintervallen von 15°C bis 20°C. Nach Erreichen von 1000°C wurde, ebenfalls mit fünf Grad pro Minute, wieder abgekühlt, nach Erreichen von 700°C wieder aufgeheizt. Während der ganzen Zeit wurde die EMK, wie oben beschrieben, registriert.

Nachdem zum zweiten Mal 1000°C erreicht wurde, wurde bei konstanter Temperatur die EMK in Intervallen von 10 bis 30 Minuten so lang gemessen, bis sich Konstanz einstellte. War dies nicht der Fall, wurde die Messung beendet. Konnte eine Meßwertkonstanz erreicht werden, wurden Konstantwerte alle 50 bis 100 Grad Celsius bis hinunter zu 700°C registriert. Ob eine Konstanz erreicht werden kann, ist von verschiedenen Kriterien, die nicht von der gemessenen EMK abhängig sind, abhängig (Dichtigkeit der Versuchsapparatur, Größe des Sauerstoffpartialdruckunterschieds zwischen Probe und Vergleichssubstanz, Dicke der Pizeinschicht etc.).

Nach dem Versuch wurde die Probe mit einer Guinier-Kamera nach DeWOLFF und CuK_α Strahlung röntgenographisch untersucht, um etwaige Gleichgewichtsveränderungen festzustellen. Proben, bei denen Änderungen festgestellt werden konnten (im Rahmen dieser Arbeit immer Aufoxidierung durch Sauerstoffeinbruch bei undicht werdender Apparatur), wurden verworfen.

Die Versuchsdauer betrug ohne Konstantmessung jeweils einen Tag, mit Konstantmessungen bis zu drei Tage.

Verluste von Kationen an das Material der Platin-Elektrode oder der mit Calcium dotierten Zirkonoxid-

Röhre sind unerheblich, da sich dadurch der Sauerstoffpartialdruck des zu untersuchenden Oxidgemischs nicht verändert, so lange nur jeweils noch alle drei Phasen (in welchem Mengenverhältnis auch immer) vorhanden sind. Falls eine der Phasen verschwindet, wird das bei der röntgenografischen Untersuchung der gemessenen Probe nach dem Versuch festgestellt und der gesamte Versuch verworfen.

Eventuell abgegebener Sauerstoff aus dem Baumaterial der Meßzelle (z.B. Quarzglas) wird durch das äußere Puffergemisch abgefangen. Eine Verfälschung der Messung wäre auch hier nur möglich, wenn eine der Phasen des Puffergemischs verschwindet bzw. durch eine andere Phase ersetzt wird.

Dies würde ebenfalls durch die nach dem Versuch jeweils routinemäßig durchgeführte röntgenographische Untersuchung des Puffers festgestellt, der entsprechende Versuch wurde dann ebenfalls verworfen. Die vorliegenden Messungen sind also durch Veränderungen der Kationen/Kationen- bzw. Kationen/Sauerstoff-Verhältnisse nicht verfälscht worden.

Die Einstellung des Gleichgewichts an den jeweiligen Meßpunkten bei der Sauerstoffpartialdruckmessung läßt sich folgendermaßen nachweisen:

Die EMK wird an festgelegten gleichen Temperaturpunkten sowohl beim Aufheizen als auch beim Abheizen gemessen. Das jeweilige Gleichgewicht am Meßpunkt wird also einmal von tieferen Temperaturen her und einmal von höheren Temperaturen her eingestellt. Sind die beiden Werte innerhalb der Fehlergrenzen gleich, so ist dies der definitive Beweis, daß das Gleichgewicht wirklich erreicht wurde.

Probe: MnTa_2O_6 - Mn_2O_3 - Ta_2O_5

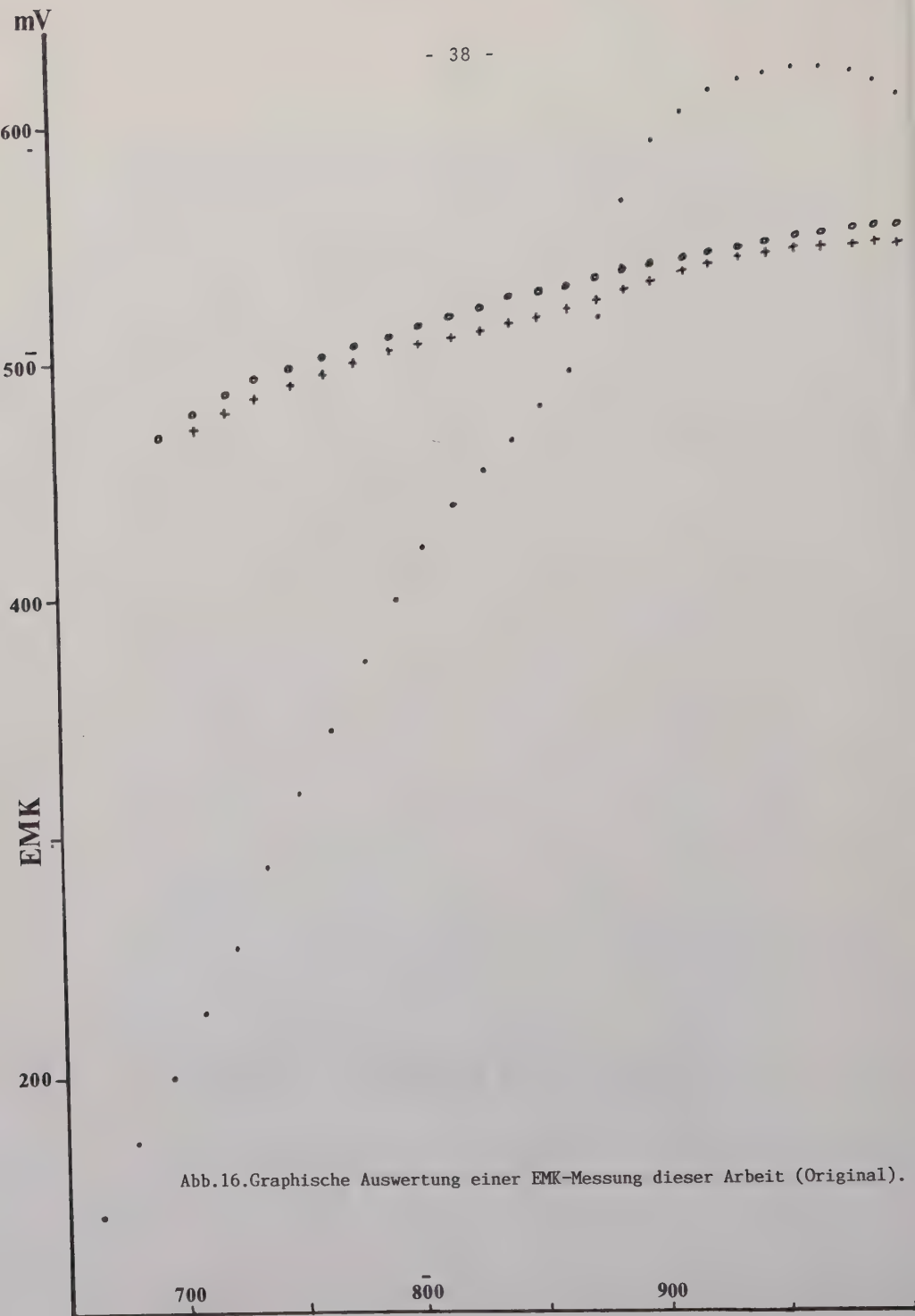
Datum: 22.8.86

mV	Temp.	EMK	EMK	EMK	mV	Temp.	EMK	EMK	EMK
2,0	632				4,0	902,5	587	536	520
2,1	648	113			4,1	914,5	598	538	531
2,2	663,5	141			4,2	926	606	540	534
2,3	679	171			4,3	937,5	611	542	537
2,4	694	198	468		4,4	949	614	544	538
2,5	709	226	477	470	4,5	960,5	615	546	539
2,6	722,5	252	485	477	4,6	971,5	615	547	540
2,7	736,5	286	491	483	4,7	982,5	613	548	541
2,8	750,5	317	495	488	4,8	993,5	610	549	540
2,9	764	343	500	492	4,9	1004,5	604	550	540
3,0	777,5	372	504	497					
3,1	791	397	508	501					
3,2	804	419	512	504					
3,3	817	436	516	506					
3,4	829,5	449	520	508					
3,5	842	463	523	511					
3,6	854,5	477	526	514					
3,7	866,5	491	528	517					
3,8	878,5	512	531	520					
3,9	891	532	534	524					

Puffer: Ni-NiO, evakuiert Heizung: $5^\circ/\text{min}$

Isolierung: Al_2O_3 - Teflon - Pizein

Abb.15. Original-Meßprotokoll der EMK-Messung vom 22.8.86.
(Erläuterung siehe Text S.35.f.)



2. Die Auswertung der EMK-Messungen

Nach Durchführung des Versuchs wurde durch lineare Regression eine Gerade an die Meßdaten angepaßt. Lagen Konstantmessungen vor (siehe I,1) so wurden deren Werte zur Eingabe verwendet, war dies nicht der Fall, so wurde jeweils der Mittelwert von 1. Abheizphase und 2. Aufheizphase verwendet. Die Werte der 1. Aufheizphase erwiesen sich für die weitere Auswertung in der Regel als unbrauchbar, da es wegen der Reaktionsträgheit der Substanzen meist erst einer Energiezufuhr bedarf, bis das Gleichgewicht hergestellt ist. Dies ist in Abbildung 16, in der ein reales Versuchsprotokoll dargestellt ist, deutlich sichtbar. Die Regressionsformel für die zu erhaltende Gerade lautet

$$y = A + BX \quad (Gl. 8)$$

Der Konstantenterm A wird nach folgender Formel berechnet:

$$A = \frac{\Sigma y - B \cdot \Sigma x}{n} \quad (Gl. 9)$$

Der Regressionskoeffizient B läßt sich folgendermaßen berechnen:

$$B = \frac{n \cdot \Sigma xy - \Sigma x \cdot \Sigma y}{n \cdot \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2} \quad (Gl. 10)$$

Nach folgender Formel kann dann der Korrelationskoeffizient r für die Eingabedaten berechnet werden:

$$r = \frac{n \cdot \Sigma xy - \Sigma x \cdot \Sigma y}{\sqrt{[n \cdot \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2] \cdot [n \cdot \Sigma y^2 - (\Sigma y)^2]}} \quad (Gl. 11)$$

Der Zusammenhang zwischen EMK und den sie erzeugenden Sauerstoffpartialdrücken ist wie folgt gegeben (B1):

$$E = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \cdot \left[\frac{p_{O_2}^I}{p_{O_2}^{II}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Volt, } ^\circ\text{K, atm}) \quad (Gl. 12)$$

Dabei bedeuten:

R = allgemeine Gaskonstante

T = Temperatur in Grad Kelvin

F = Faradaykonstante

Z = Wertigkeit des Ladungsträgers

$p_{O_2}^I$ = Sauerstoffpartialdruck der zu untersuchenden Probe

$p_{O_2}^{II}$ = Sauerstoffpartialdruck der Vergleichselektrode

E = EMK in Volt

Durch Einsetzen der Konstanten erhält man daraus:

$$E = 4,9603 \cdot 10^{-5} T \log \left[\frac{p_{O_2}^I}{p_{O_2}^{II}} \right] \text{ (Volt, } ^\circ\text{K, atm)} \quad (Gl. 13)$$

Der Ausdruck $4,9603 \cdot 10^{-5} T = A$ wurde von TRUMM 1971 auf Grad Celsius umgerechnet und von 100 zu 100°C tabelliert. Dabei ergeben sich folgende Werte:

T (°C)	A
700	48,264
800	53,224
900	58,184
1000	63,145

Der Ausdruck $B = \log p_{O_2}^{II}$ ist ebenfalls für die verschiedenen Vergleichselektroden tabellierbar. (Siehe B. I, 4.)

Bei der den Versuchen dieser Arbeit zugrunde liegenden Polung der Meßzelle ergibt sich für den Sauerstoffpartialdruck der untersuchten Probe:

$$\log p_{O_2}^I = \frac{E}{A} + B \text{ (atm, mV)} \quad (Gl. 14)$$

Der Zusammenhang zwischen der gemessenen EMK und der molaren freien Reaktionsenthalpie G_R° pro Mol O_2 lautet:

$$G_R^\circ = - 2zFE \text{ (cal, Volt)} \quad (Gl. 15)$$

Bedeutung der Buchstaben wie oben.

Auf ähnliche Weise wie oben läßt sich eine Formel für die freie molare Reaktionsenthalpie geben:

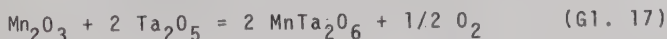
$$G_R^\circ = + CE + D \quad (Gl. 16)$$

Die Konstante C hat den Wert 92248, die Konstante D läßt sich je nach verwendeter Vergleichselektrode tabellieren. Siehe dazu B I, 4.

Unter Verwendung der molaren freien Standardenthalpien der beteiligten Substanzen kann aus der freien molaren Reaktionsenthalpie G_R° die freie molare Standardenthalpie G° der zu untersuchenden Substanz berechnet werden.

Dies sei im folgenden an einem Beispiel aus dem untersuchten Dreistoffsystem kurz theoretisch erläutert.

Die molare freie Standardenthalpie von $MnTa_2O_6$ wird aufgrund folgender Gleichung berechnet:



Bezogen auf ein Mol O_2 ergibt sich daraus:

$$2 G_{MnTa_2O_6}^\circ + 1/2 G_{O_2}^\circ - G_{Mn_2O_3}^\circ - 2 G_{Ta_2O_5}^\circ = 1/2 G_R^\circ$$

und daraus folgt

$$2 G_{MnTa_2O_6}^\circ = 1/2 G_R^\circ - 1/2 G_{O_2}^\circ + G_{Mn_2O_3}^\circ + 2 G_{Ta_2O_5}^\circ$$

und weiter

$$G_{MnTa_2O_6}^\circ = 1/4 G_R^\circ - 1/4 G_{O_2}^\circ + 1/2 G_{Mn_2O_3}^\circ + G_{Ta_2O_5}^\circ \quad (Gl. 18)$$

Mit Gl. 7 aus B.I. ist die Berechnung der molaren freien Standardenthalpie von MnTa_2O_6 möglich, da G_R° durch die EMK-Messung und alle anderen molaren freien Standardenthalpien aus Tabellenwerten zugänglich sind oder aus anderen bereits anderweitig ermittelten thermodynamischen Werten berechnet werden können.

Die für die Berechnung der molaren freien Standardenthalpien der Verbindungen im System Mn-Ta-O sowie für die Berechnung der Reaktionsgleichgewichte in den späteren Kapiteln verwendeten thermodynamischen Daten sind im Anhang aufgelistet.

3. Fehlerwerte der EMK-Messungen

Die bei der EMK-Messung und der daraus erfolgenden Berechnung der molaren freien Standardenthalpie auftretenden Fehlerwerte wurden von LEBKÜCHNER-NEUGEBAUER 1984 ausführlich diskutiert. Da die Messungen mit dem gleichen apparativen Aufbau wie bei LEBKÜCHNER-NEUGEBAUER 1984 durchgeführt werden, ändert sich auch an den dort angegebenen Fehlerwerten nichts.

Bei der EMK-Messung treten ein Temperaturfehler ΔT von $\pm 2^\circ$ sowie ein Fehler des EMK-Wertes ΔE von ± 1 mV auf.

Der Fehler $\Delta p_{\text{O}_2}^I$ ist durch die Meßfehler ΔE und ΔT folgendermaßen gegeben:

$$\begin{aligned} \Delta p_{\text{O}_2}^I &= \sqrt{\left(\frac{\delta p_{\text{O}_2}^I}{\delta E} \Delta E\right)^2 + \left(\frac{\delta p_{\text{O}_2}^I}{\delta T} \Delta T\right)^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{2zF}{RT} p_{\text{O}_2}^I \Delta E\right)^2 + \left(\frac{2zF}{RT^2} p_{\text{O}_2}^I \Delta T\right)^2} \\ &= \frac{2zF|E|}{RT} p_{\text{O}_2}^I \sqrt{\left(\frac{\Delta E}{E}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2} \\ \frac{\Delta p_{\text{O}_2}^I}{p_{\text{O}_2}^I} &= \frac{2zF|E|}{RT} \sqrt{\left(\frac{\Delta E}{E}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2} \end{aligned}$$

Hieraus ergeben sich - je nach absolutem Betrag des Sauerstoffpartialdrucks - Fehlerwerte zwischen ein und fünf Prozent. Für die Berechnung des Fehlers der molaren freien Reaktionsethalpie läßt sich folgende Gleichung aufstellen:

$$\sum G_R^\circ = G_{Ri}^\circ - \frac{1}{2} RT \ln p_{O_2}$$

Hieraus folgt:

$$\frac{\delta G_R^\circ}{\delta p_{O_2}} = - \frac{1}{2} RT \frac{1}{p_{O_2}}$$

daraus folgt für den Fehler der molaren freien Reaktionsenthalpie:

$$\Delta G_R^\circ = - \frac{1}{2} \frac{RT}{p_{O_2}} \Delta p_{O_2}$$

Durch Einsetzen lassen sich die Fehlerwerte der molaren freien Reaktionsenthalpien berechnen. Sie liegen - je nach dem Betrag der molaren freien Reaktionsenthalpie - zwischen 10 und 1000 cal. Dies ist sehr viel weniger als die Fehlerwerte, die bei kalorimetrisch ermittelten freien Enthalpien angegeben werden und die bis zu 20 kcal betragen können (KNACKE, BARIN, KUBASCHEWSKI 1973/1977).

Da für die Berechnung der molaren freien Standardenthalpien der Verbindungen im System auch Tabellenwerte sehr unterschiedlichen Genauigkeitsgrades verwendet werden müssen (in der Regel aus KNACKE, BARIN, KUBASCHEWSKI 1973/1977, die überhaupt keine individuellen Fehler angeben) mußte auf eine Fehlerfortpflanzungsrechnung verzichtet werden. Um den Fehler möglichst klein zu halten, wurden für die Berechnungen soweit möglich die mit geringeren Fehlern behafteten Ergebnisse aus EMK-Messungen verwandt. Bei den im

folgenden berechneten Werten der molaren freien Standardenthalpie wird aus oben genannten Gründen kein jeweils individueller Fehler angegeben, er kann aber allgemein zu ± 10 Kcal angenommen werden, wobei der größere Anteil am Gesamtfehler von den notwendigerweise verwendeten Tabellendaten stammt.

4. Vergleichselektroden bei EMK-Messungen

Als Vergleichselektroden standen neben Luft folgende Gemische zur Verfügung:

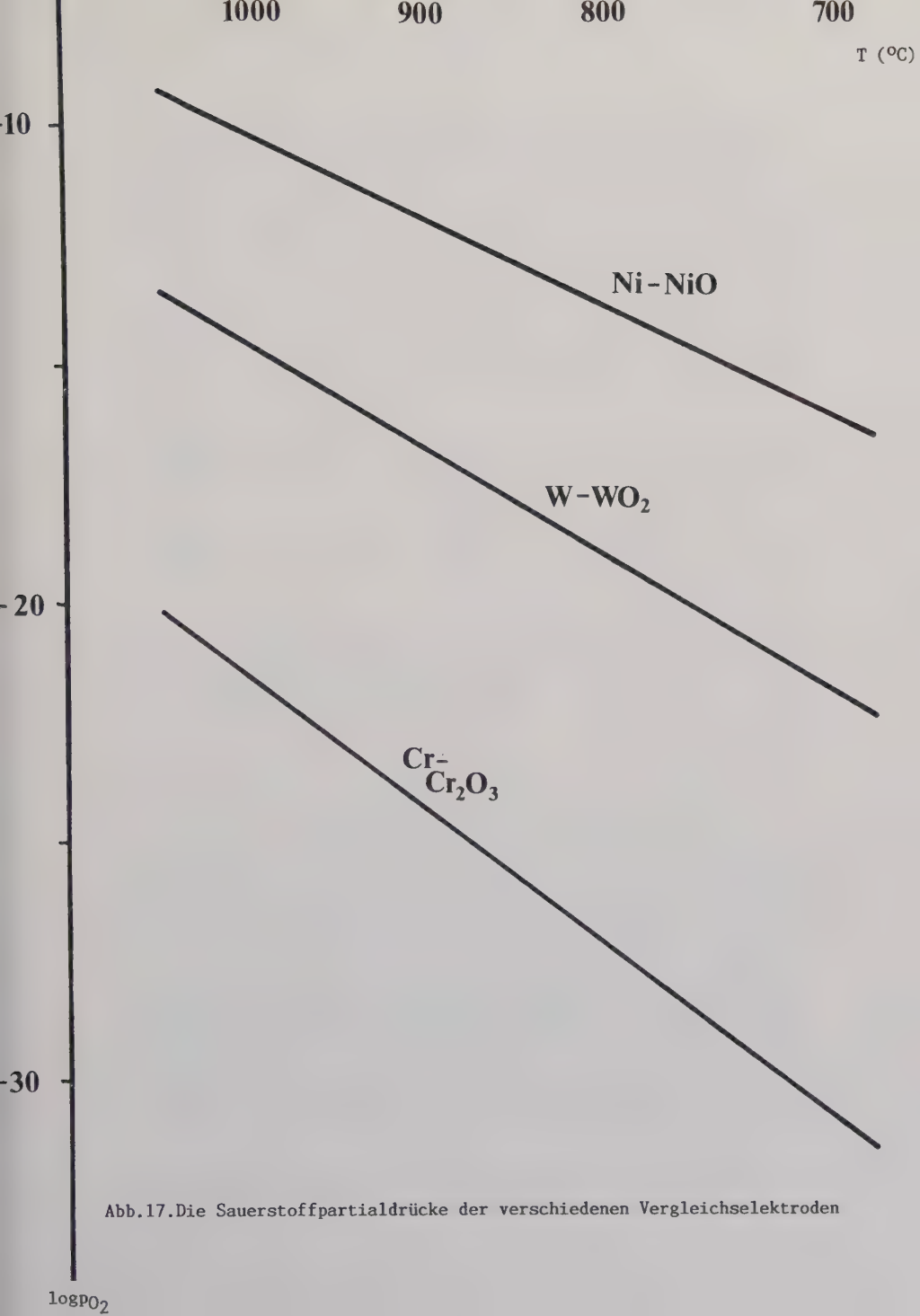


Über die Vor- und Nachteile der Verwendung der einzelnen Vergleichselektroden hat LEBKÜCHNER-NEUGEBAUER 1984 ausführlich berichtet.

Für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurde als Standardvergleichselektrode $\text{W} - \text{WO}_2$ verwendet, das wegen seiner niedrigen Sauerstoffpartialdruckwerte für die Messungen im System Mn-Ta-O am besten geeignet ist, wie dies von LEBKÜCHNER-NEUGEBAUER 1984 für das System Fe-Ta-O bereits dargelegt wurde.

In Ausnahmefällen wurden zu Vergleichszwecken auch Messungen gegen die Vergleichselektrode Ni-NiO durchgeführt. Nur für die Reaktionen oberhalb des Schnittpunktes $\text{MnO-Ta}_2\text{O}_5$ wurde Ni-NiO als Standardvergleichselektrode gewählt, da bei der Messung mit W-WO_2 eine sehr hohe EMK erreicht wurde (bis zu 0,9 Volt), was der Genauigkeit der Messung nicht zuträglich ist. Bei zu hoher Spannung (ab 1 Volt) besteht die Gefahr des langsamen Zusammenbruchs der Meßkette und somit zumindest einer Verfälschung des Ergebnisses.

Bei diesen Reaktionen wurden zu Vergleichszwecken auch Messungen gegen Luft durchgeführt. Diese Messungen



zeigten aber größere Schwankungen als die gegen Ni-NiO, dazu waren an Luft wegen des schnellen Zusammenbruchs der Meßzelle keine Konstantmessungen möglich. Zur Berechnung der freien Reaktionsenthalpie wurden deshalb nur die Werte der Messungen gegen Ni-NiO herangezogen, ebenso wie für die anderen Messungen im System Mn-Ta-O nur die Messungen gegen W-WO₂. Alle Parallelmessungen wiesen zwar keine eklatanten Unterschiede auf, wurden aber aufgrund des oben Dargelegten für ungenauer erachtet.

Versuche mit Cr-Cr₂O₃ als Vergleichselektrode wurden wegen der Korrosivität dieses Gemischs (LEBKÜCHNER-NEUGEBAUER 1984) nicht durchgeführt.

Für die Herstellung der Vergleichselektroden wurden folgende Chemikalien benutzt:

W	Firma Merck	Pulver, Art.Nr. 12406
WO ₃	Firma Merck	99,9 % p.A., Art.Nr. 829
Ni	Firma Merck	Pulver, Art.Nr. 12277
NiO	Firma Merck	90 % NiO p.A., Art.Nr. 2723

WO₃ und NiO wurden vor der Verwendung drei Tage lang bei 1000°C im offenen Platintiegel geglüht.

WO₂ wurde hergestellt durch stöchiometrische Einwaage aus W und WO₃ und drei Tage langes Tempern des Gemischs in der evakuierten zugeschmolzenen Quarzglasampulle bei 1000°C.

Die für die Berechnung des Sauerstoffpartialdrucks respektive der freien Reaktionsenthalpie der untersuchten Probe aus der gemessenen EMK notwendigen Konstanten B und D nach Gleichung 14 und 16 lassen sich wie folgt angeben (umgerechnet nach LEBKÜCHNER-NEUGEBAUER 1985):

W-WO₂

Temperatur (°C)	B	D
700	-22,03	-98017
800	-19,15	-93958
900	-16,77	-89948
1000	-14,76	-85916

Ni-NiO (nach TRUMM 1971)

Temperatur (°C)	B	D
700	-16,20	-72004
800	-13,90	-68146
900	-11,96	-64088
1000	-10,32	-60030

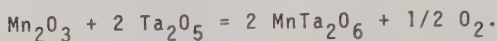
Dabei ist B jeweils der Sauerstoffpartialdruck der Bildungsreaktion von WO₂ bzw. NiO, D die jeweilige freie Bildungsenthalpie des Oxids in cal.

III. DIE THERMODYNAMISCHEN MESSUNGEN IM SYSTEM Mn-Ta-O

Die thermodynamischen Werte der Verbindungen in den Randsystemen Mn-O und Ta-O sind hinlänglich bekannt. Die für die weiteren Berechnungen notwendigen Werte der freien Standardenthalpie der einzelnen Elemente und Verbindungen wurden dem Tabellenwerk von KNACKE, BARIN & KUBASCHEWSKI 1973/1977 entnommen. Die einzelnen Werte sind im Anhang tabelliert.

1. Die thermodynamischen Messungen im Bereich Mn_2O_3 - Ta_2O_5 - MnTa_2O_6

Für die genannten Komponenten läßt sich folgende Reaktion formulieren:



Für diese Reaktion ergaben sich mit den angegebenen Meßwerten (arithmetisches Mittel aus allen Parallelmessungen) folgende thermodynamische Daten:

Temperatur (°C)	EMK (mV)	G_R (cal)	$\log p_{\text{O}_2}$
700	448	-27556	-6,17
800	506	-21469	-4,39
900	528	-15381	-2,88
1000	550	-9294	-1,61

Daraus ergeben sich folgende Werte für die freie Standardenthalpie von MnTa_2O_6 (direkt aus den Meßwerten berechnet):

Temperatur (°C)	$G_{\text{MnTa}_2\text{O}_6}^\circ$ (cal)
700	-667578
800	-675809
900	-684583
1000	-693862

Nach der weiter oben B.II.2 bereits erläuterten Methode der linearen Regression läßt sich folgende Gleichung für die Temperaturabhängigkeit der freien Standardenthalpie von MnTa_2O_6 aufstellen:

$$G_{\text{MnTa}_2\text{O}_6}^\circ = - 87,626 \text{ T} - 605976 \text{ (cal)}$$

Die Korrelation der aus den Meßwerten direkt errechneten Daten ist bei einem Korrelationsfaktor von $r = -0,99964$ sehr gut.

Mit der oben angegebenen Gleichung lassen sich die Werte für tiefere Temperaturen extrapolieren:

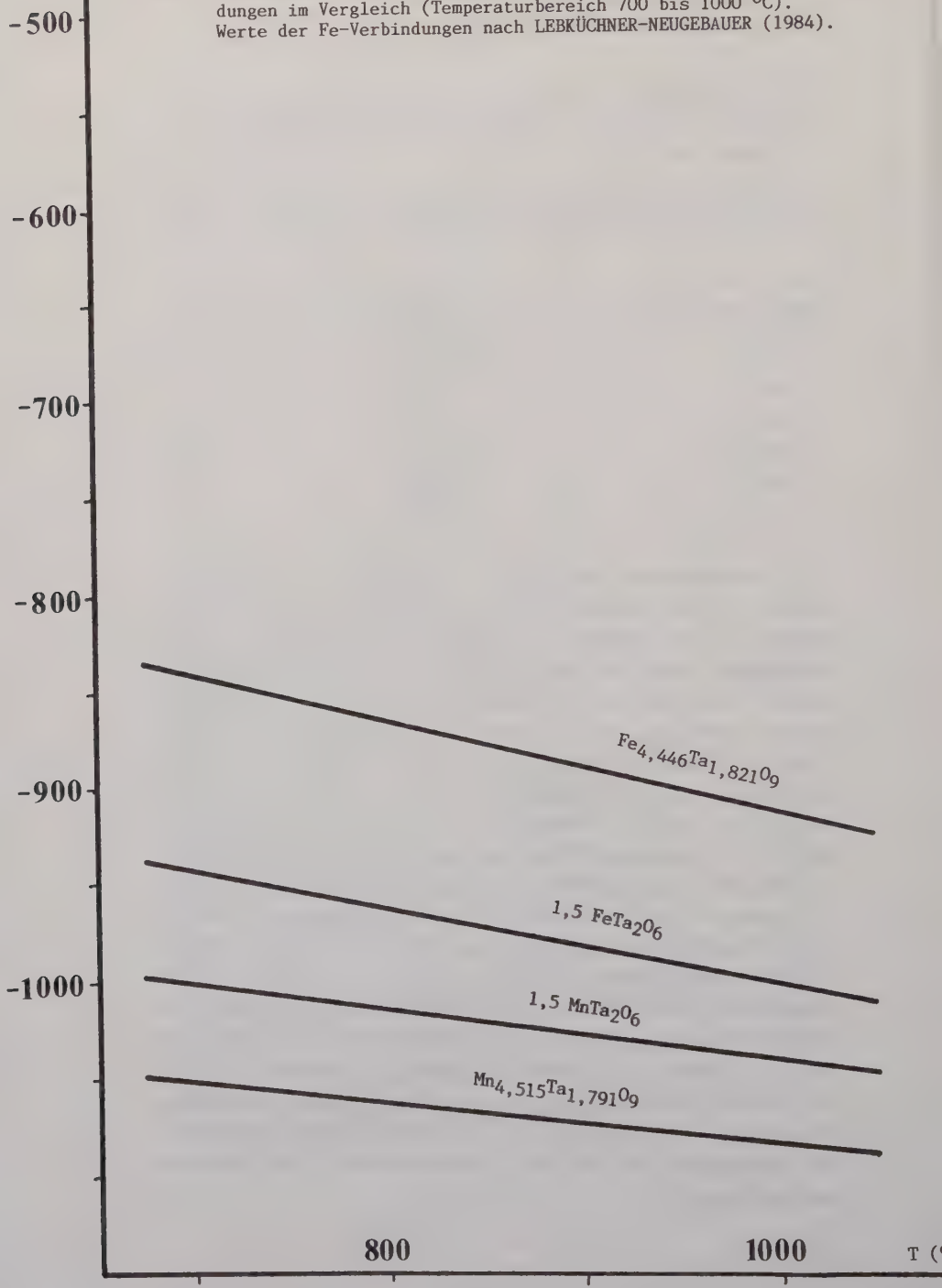
Temperatur (°C)	$G_{\text{MnTa}_2\text{O}_6}^\circ$ (cal)
25	-608166
100	-614734
200	-623501
300	-632264
400	-641026
500	-649789
600	-658552

Die thermodynamischen Werte der Phase mit Columbitstruktur sind allein aus diesem Phasendreieck zugänglich, da die anderen beiden Phasendreiecke, an denen die Phase mit Columbitstruktur als einzige ternäre Phase beteiligt ist, jeweils ein binäres Randsystem mit beinhalten, so daß sie für eine Messung ungeeignet sind, da sich nur der Sauerstoffpartialdruck des Randsystems einstellen würde.

Im Dreieck Mn_2O_3 - " MnTa_2O_6 " - Ta_2O_5 ist es aber nicht möglich, auszusagen, an welchen Stellen des nichtstöchiometrischen Existenzbereichs der Phase mit Columbitstruktur die Konoden ansetzen, respektive mit welcher Mischkristallzusammensetzung die beiden anderen Phasen koexistieren.

Allerdings ist der nichtstöchiometrische Bereich der Phase mit Columbitstruktur sehr klein, so daß nach KNACKE, BARIN u.a. 1977 bei einem so kleinen Bereich der Nichtstöchiometrie von den Mischungseigenschaften abgesehen werden kann und die freie Standardenthalpie der Mischphase mit der der Reinkomponente gleichgesetzt werden kann.

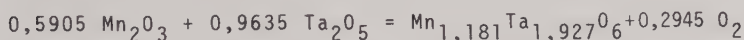
Abb.18. Die molaren freien Standardenthalpien der Mn- und Fe-Ta-O-Verbindungen im Vergleich (Temperaturbereich 700 bis 1000 °C).
Werte der Fe-Verbindungen nach LEBKÜCHNER-NEUGEBAUER (1984).



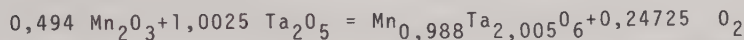
Um zu klären, ob diese Gleichsetzung statthaft ist, wurden aus der gleichen EMK-Messung unter der Annahme, daß nicht die stöchiometrische Verbindung sondern jeweils ein experimentell ermittelter Grenzmischkristall koexistiert, die freien Standardenthalpien errechnet:

Dabei gelten folgende Reaktionsgleichungen:

Grenzmischkristall I:



Grenzmischkristall II:



Aus diesen Reaktionsgleichungen ergeben sich aus den gemessenen EMK-Werten im Vergleich mit der freien Standardenthalpie für die stöchiometrische Verbindung folgende Werte der freien Standardenthalpie für die beiden Grenzmischkristalle (in cal):

Temperatur (°C)	I	MnTa_2O_6	II
700	-671006	-667578	-667389
800	-678963	-675809	-675636
900	-687474	-684583	-684426
1000	-696498	-693862	-693720

Diese Berechnungen zeigen, daß bei Verwendung des für MnTa_2O_6 berechneten Wertes die maximale Abweichung vom wahren Wert weniger als 0,5 % beträgt.

Dies ist sehr viel kleiner als der Fehler den die bei der Berechnung verwandten kalorimetrisch ermittelten Daten aufweisen (nach KNACKE u.a. 1977 bis zu 20 kcal), und in der Größenordnung gleich dem Fehler der mit der im Rahmen dieser Arbeit verwandten Methode ermittelten Daten der freien Standardenthalpie (siehe LEBKÜCHNER-NEUGEBAUER 1984).

Damit ist hinreichend bewiesen, daß die Ausdehnung des

700

800

900

1000

T (

Abb.19. Die molare freie Standardenthalpie der Phase mit Columbitstruktur

MnTa₂O₆ berechnet für

Grenzmischkristall I

MnTa₂O₆

Grenzmischkristall II

-650

-660

-670

-680

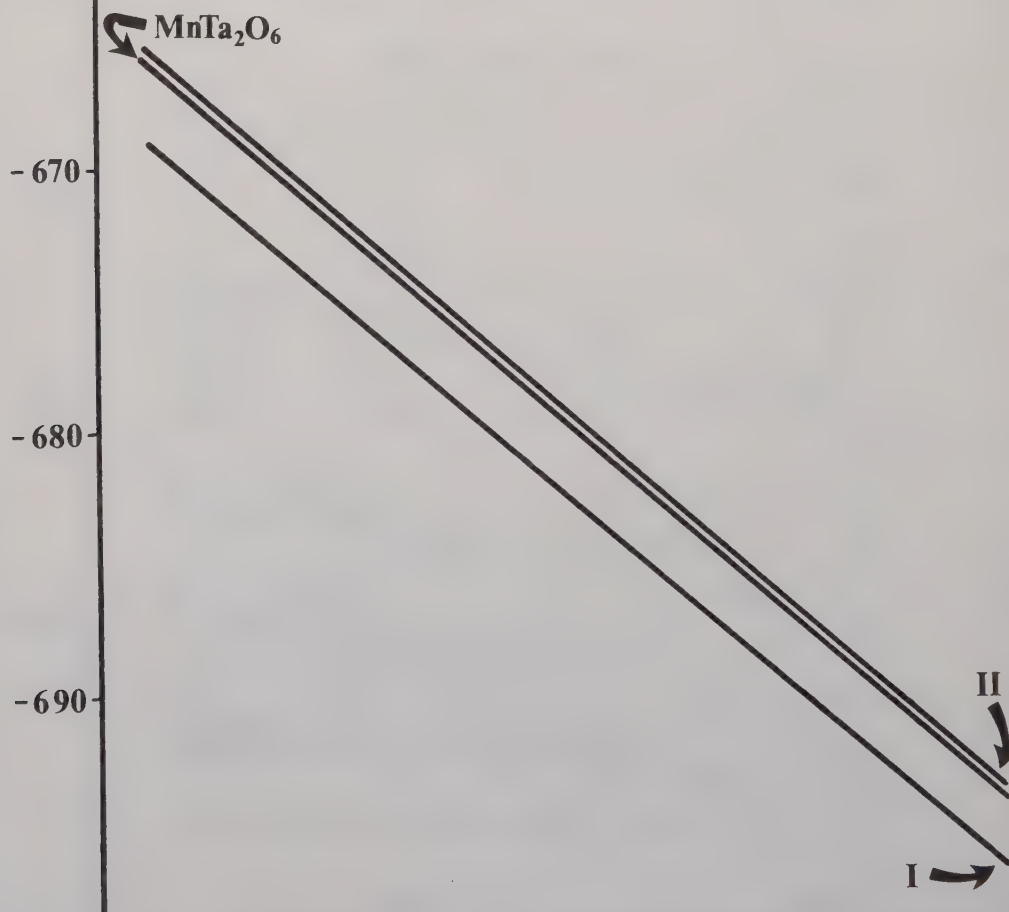
-690

MnTa₂O₆

II

I

G° (kcal)

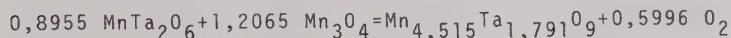


nichtstöchiometrischen Existenzbereichs der Phase mit Columbitstruktur gering genug ist, um die oben erwähnte Gleichsetzung des - experimentell nicht ermittelbaren - wahren koexistierenden Mischkristalls mit der stöchiometrischen Zusammensetzung zu erlauben. Das gleiche gilt natürlich umsomehr für alle nichtstöchiometrischen Phasen, deren nichtstöchiometrischer Existenzbereich kleiner ist, als der der Phase mit Columbitstruktur, im Rahmen dieser Arbeit insbesondere für die Phase mit Korundstruktur.

2. Die thermodynamischen Messungen im Bereich



Für die genannten Komponenten läßt sich folgende Reaktion formulieren:



Für diese Reaktion ergaben sich mit den angegebenen Meßwerten (arithmetisches Mittel aus allen Parallelmessungen) folgende thermodynamische Daten:

Temperatur (°C)	EMK (mV)	G _R (cal)	log p _{O₂}
700	379	-37242	-8,35
800	418	-29586	-6,05
900	458	-21838	-4,09
1000	496	-14275	-2,47

Daraus ergeben sich folgende Werte für die freie Standardenthalpie von $\text{Mn}_{4,515}\text{Ta}_{1,791}\text{O}_9$ (direkt aus den Meßwerten berechnet):

Temperatur (°C)	$G_{\text{Mn}_{4,515}\text{Ta}_{1,791}\text{O}_9}^\circ$ (cal)
700	-1054696
800	-1064374
900	-1074961
1000	-1086547

Für die Temperaturabhängigkeit der freien Standardenthalpie von $\text{Mn}_{4,515}\text{Ta}_{1,791}\text{O}_9$ läßt sich folgende Gleichung aufstellen:

$$G_{\text{Mn}_{4,515}\text{Ta}_{1,791}\text{O}_9}^\circ = -106,140 T - 979926 \text{ (cal)}$$

Die Korrelation der aus den Meßwerten direkt errechneten Daten ist mit $r = -0,99919$ sehr gut.

Mit der oben angegebenen Gleichung lassen sich die Werte für tiefere Temperaturen extrapolieren:

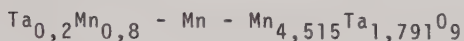
Temperatur (°C)	$G_{\text{Mn}_{4,515}\text{Ta}_{1,791}\text{O}_9}^\circ$ (cal)
25	-982579
100	-990540
200	-1001154
300	-1011768
400	-1022382
500	-1032996
600	-1043610

3. Die thermodynamischen Messungen im Phasenbereich Ta - MnTa_2O_6 - TaMn_4

Der Existenzbereich der Laves-Phase TaMn_x ist relativ groß. Er reicht im Schnitt Mn-Ta von 20 bis 47 Atomprozent Tantal, was den Zusammensetzungen $\text{Ta}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}$ und $\text{Ta}_{0,47}\text{Mn}_{0,53}$ respektive TaMn_4 und $\text{TaMn}_{1,128}$ entspricht.

Bei einem so großen Existenzbereich ist eine Extrapolation über den ganzen nichtstöchiometrischen Bereich unter der Zugrundelegung einer pauschalen Zusammensetzung wie etwa TaMn_2 nicht mehr zulässig.

Glücklicherweise sind die freien molaren Standardenthalpien der beiden Grenzmischkristalle aus verschiedenen Dreiphasen-Koexistenzen zugänglich. Es sind dies im Einzelnen:



Dagegen kann aus der Koexistenz $\text{MnTa}_2\text{O}_6 - \text{TaMn}_x - \text{Mn}_{4,515}\text{Ta}_{1,791}\text{O}_9$ der Wert des intermediären Mischkristalls TaMn_x nicht berechnet werden, da der Wert x experimentell nicht festgestellt werden kann.

Für die genannte Komponente läßt sich folgende Gleichung formulieren:



Für diese Reaktion ergaben sich mit den angegebenen Meßwerten (arithmetisches Mittel aus allen Parallelmessungen) folgende thermodynamische Daten:

Temperaturen (°C)	EMK (mV)	G _R (cal)	log p _{O₂}
700	-406	-135470	-30,4
800	-450	-135470	-27,6
900	-492	-135334	-25,2
1000	-534	-135176	-23,2

Daraus ergeben sich folgende Werte für die freie molare Standardenthalpie von $\text{Ta}_{0,47}\text{Mn}_{0,53}$ (direkt aus den Meßwerten berechnet):

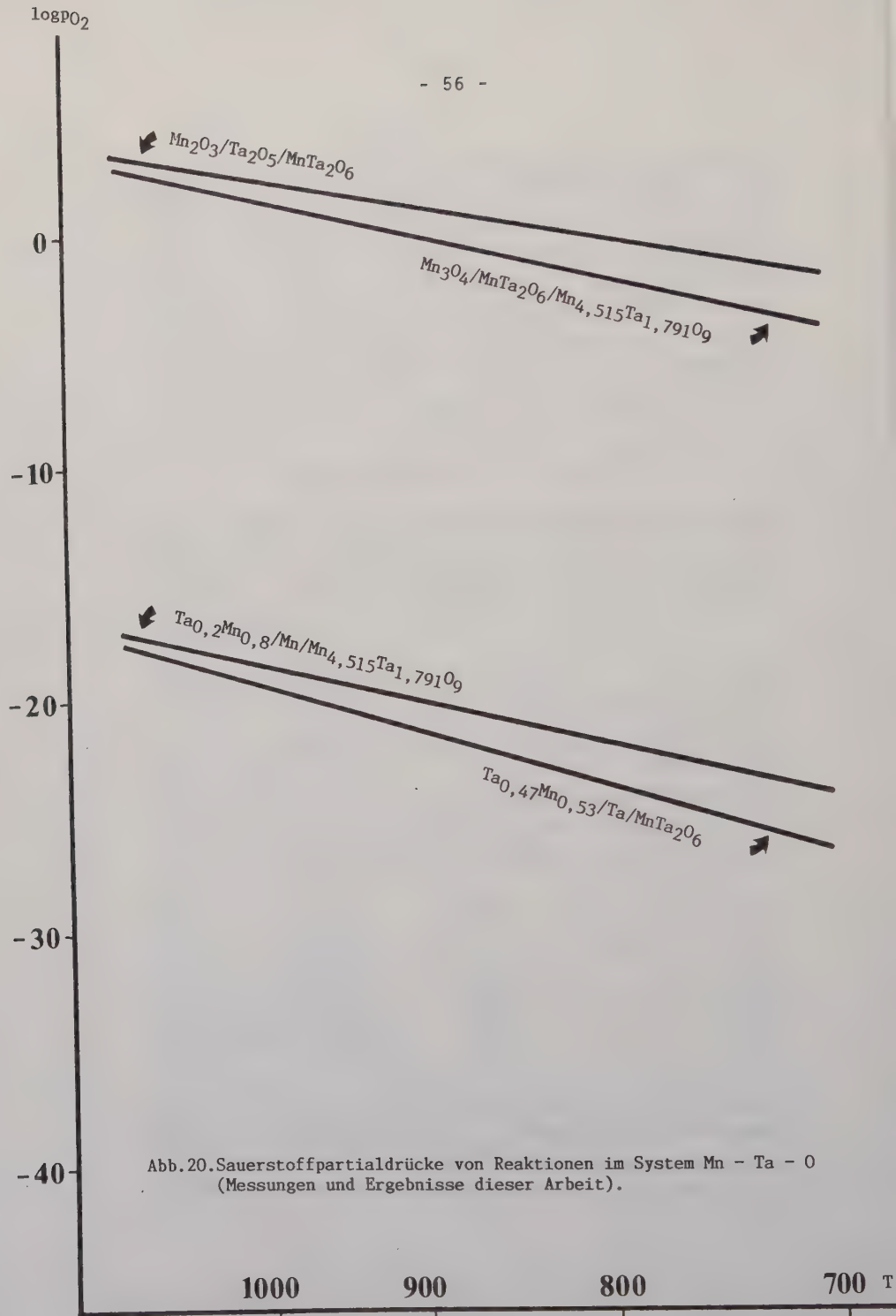


Abb. 20. Sauerstoffpartialdrücke von Reaktionen im System Mn - Ta - O (Messungen und Ergebnisse dieser Arbeit).

Temperatur (°C)	$G^{\circ}_{Ta_{0,47}Mn_{0,53}}$ (cal)
700	-49539
800	-43575
900	-37967
1000	-32498

Für die Temperaturabhängigkeit der freien molaren Standardenthalpie von $Ta_{0,47}Mn_{0,53}$ läßt sich folgende Gleichung aufstellen:

$$G^{\circ}_{Ta_{0,47}Mn_{0,53}} = 56,731 T - 89116 \text{ (cal)}$$

Die Korrelation der oben angegebenen, aus den Meßwerten direkt errechneten Daten ist mit $r = 0,99980$ sehr gut.

Mit dieser Gleichung lassen sich die Werte für tiefere Temperaturen extrapolieren. Diese Extrapolation läßt sich allerdings nur durchführen, wenn man von der Annahme ausgeht, daß sich die Zusammensetzung der Grenzmischkristalle zu tieferen Temperaturen hin nicht ändert.

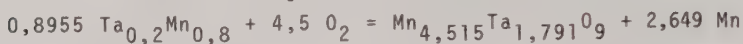
Temperatur(°C)	$G^{\circ}_{Ta_{0,47}Mn_{0,53}}$ (cal)
25	-87698
100	-83443
200	-77770
300	-72097
400	-66424
500	-60751
600	-55078

4. Thermodynamische Messungen im Phasenbereich



Der zweite Grenzmischkristall $\text{Ta}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}$ bzw. $\text{TaMn}_{1,128}$ läßt sich aus seiner Koexistenz mit $\text{Mn}_{4,515}\text{Ta}_{1,791}\text{O}_9$ und Mn bestimmen.

Hierfür läßt sich folgende Reaktion formulieren:



Für diese Reaktion ergeben sich mit den angegebenen Meßwerten (arithmetisches Mittel aus allen Parallelmessungen) folgende thermodynamische Daten:

Temperatur(°C)	EMK (mV)	G _R (cal)	log p _{O₂}
700	-302	-121817	-28,3
800	-344	-125691	-25,6
900	-424	-129061	-24,1
1000	-505	-132561	-22,8

Daraus ergeben sich folgende Werte für die molare freie Standardenthalpie von $\text{Ta}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}$ (direkt aus den Meßwerten berechnet):

Temperatur (°C)	G° _{Ta_{0,2}Mn_{0,8}} (cal)
700	-34031
800	-30746
900	-27808
1000	-24896

Für die Temperaturabhängigkeit der molaren freien Standardenthalpie von $\text{Ta}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}$ läßt sich folgende Gleichung aufstellen:

$$G^\circ_{\text{Ta}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}} = 30,255 T - 55109 \text{ (cal)}$$

Die Korrelation der aus den Meßdaten direkt errechneten Werte ist mit $r = 0,99959$ sehr gut.

Mit der obigen Gleichung lassen sich die Werte der molaren freien Standardenthalpie von $Ta_{0,2}Mn_{0,8}$ für tiefere Temperaturen extrapolieren:

Temperatur (°C)	$G^{\circ}Ta_{0,2}Mn_{0,8}$ (cal)
25	-54353
100	-52084
200	-49058
300	-46033
400	-43007
500	-39982
600	-36956

C. GENETISCHE INTERPRETATION DES NATURVORKOMMENS VON TERNÄREN VERBINDUNGEN AUS DEM SYSTEM Mn-Ta-O

In der Natur kommen Tantal-Mineralien als Akzessorien und Nebengemengteile in Alkaligraniten (z.B. Nigeria), in Albititen (z.B. Orcesco, Piemont, Italien), Pegmatiten (z.B. Hagendorf/Bayern; Tanco Pegmatit/Kanada) und Karbonatiten (z.B. ostafrikanischer Graben) vor. Selten finden sich Tantalmineralien auch in relativ niedrigtemperierten hydrothermalen Paragenesen, wie etwa alpinen Kluftmineralisationen (z.B. Obersulzbachtal, Österreich), dort allerdings nie in größeren Mengen. Sie werden abgeschieden aus Silikatschmelzen, die mit leichtflüchtigen Bestandteilen angereichert sind (Magmatite, Pegmatite), aus Gasphasen (Pegmatite), hochtemperierten flüssigen Lösungen (Pegmatite, Albitite) und sehr selten niedrigtemperierten hydrothermalen Lösungen (alpine Kluftmineralisationen).

Im folgenden Kapitel C.I sollen alle mit den vorhandenen thermodynamischen Daten berechenbaren Reaktionen, die für die Bildung der ternären Phasen im System

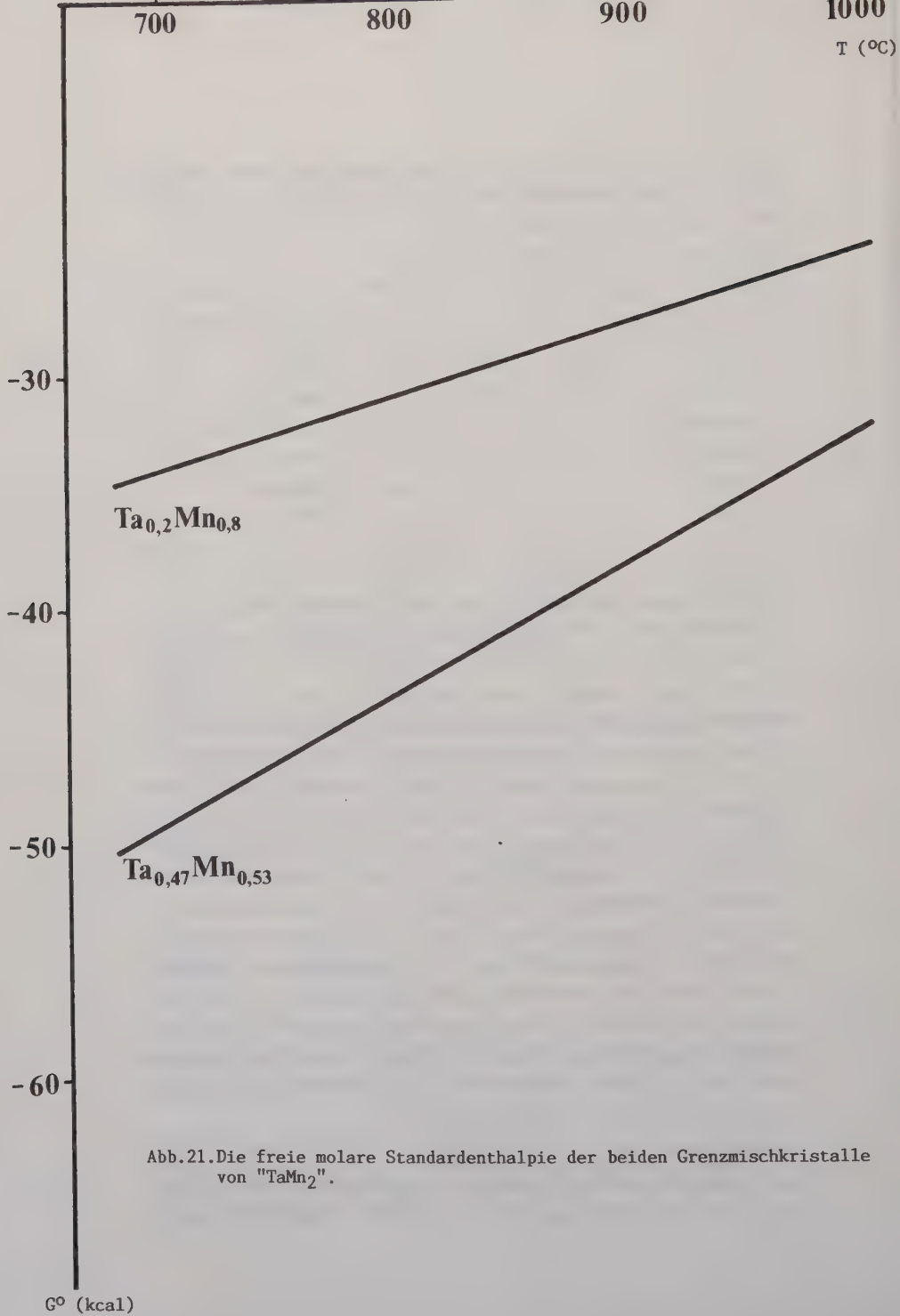
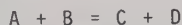


Abb.21. Die freie molare Standardenthalpie der beiden Grenzmischkristalle von " TaMn_2 ".

Mn-Ta-O relevant sein könnten, berechnet werden. Der Übersichtlichkeit halber sind die berechneten Reaktionen in Gruppen jeweils ähnlicher Reaktionstypen zusammengefaßt. Am Ende jeder Gruppe findet sich eine kurze Diskussion der thermodynamischen Plausibilitäten. Die Anwendung der errechneten Daten auf das Naturvorkommen ternärer Phasen aus dem System Mn-Ta-O wird in einem gesonderten Kapitel C.II. ausführlich diskutiert.

I. THERMODYNAMISCHE BERECHNUNGEN

Für eine angenommene Reaktion



gilt nach dem Massenwirkungsgesetz unter Einsetzen der Partialdrücke:

$$\frac{p_C \cdot p_D}{p_A \cdot p_B} = k_p$$

Diese Gleichgewichtskonstante k_p läßt sich berechnen, wenn die molaren freien Standardenthalpien oder die freien Bildungsenthalpien der an der Reaktion beteiligten Substanzen bekannt sind. Ist dies der Fall, so gilt

$$\log k_p = - \frac{G_R}{RT} = - \frac{G_R}{4,574 T}$$

Hieraus lassen sich k_p bzw. $\log k_p$ für die verschiedenen Temperaturen berechnen.

Als Ausgangswerte für die folgenden Berechnungen wurden die Daten der molaren freien Standardenthalpie aus KNACKE, BARIN, KUBASCHEWSKI 1973; 1977; TRUMM 1971; HOCHLEITNER 1979; SCHRÖCKE, TRUMM & HOCHLEITNER 1982 und HOCHLEITNER & SCHRÖCKE 1985 entnommen. Daneben wurden die im Rahmen dieser Arbeit neu gemessenen und errechneten molaren freien Standardenthalpien der ternären Verbindungen im System Mn-Ta-O verwendet. Für den Fehler der berechneten Werte gilt analog das im Kapitel B.1.3 Gesagte.

Folgende Substanzen wurden im gasförmigen Zustand in die Berechnungen einbezogen: TaOCl_3 , TaO , TaO_2 , TaCl_4 , TaF_5 , HCl , HF , H_2 , O_2 , H_2S , WF_6 , WCl_6 , WOCl_4 , WO_3 , FeCl_3 , FeF_3 . Festen Aggregatzustand weisen folgende Substanzen auf: Ta , TaO_2Cl , TaCl_3 , Ta_2O_5 , MnF_3 , Mn(OH)_2 , MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , Mn , Fe , FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , Fe(OH)_2 , Fe(OH)_3 , Fe_2SiO_4 , Mn_2SiO_4 , FeCO_3 , MnCO_3 , FeSO_4 , MnSO_4 , FeAl_2O_4 , MnAl_2O_4 , FeS_2 , MnS_2 , FeS , MnS , MnTa_2O_6 , FeTa_2O_6 , MnWO_4 , FeWO_4 , FeWO_4 , $\text{Mn}_{4,515}\text{Ta}_{1,791}\text{O}_9$. FeCl_2 ist bis 950 K fest, darüber flüssig. TaCl_5 ist bis 490 K fest, bis 506 K flüssig, darüber gasförmig. MnCl_2 ist bis 923 K fest, darüber flüssig. MnF_2 ist bis 1129 K fest, darüber flüssig.

Die Phasenzustände von H_2O wurden folgendermaßen berücksichtigt: Bei einem angenommenen Druck von 2000 atm und einem angenommenen Füllungsgrad von 50 % ergibt sich aus dem Isochorendiagramm des H_2O (NACKEN 1953) eine Temperatur von etwa 500°C (Abb. 22). Aus diesem Grunde wurde Wasser unterhalb 500°C als Flüssigkeit, ab 500°C als Gas in die Berechnungen einbezogen, obwohl oberhalb des kritischen Punktes sich die Eigenschaften der Phasen natürlich kontinuierlich ohne Phasenumwandlungen erster Ordnung ändern.

Bei der Interpretation der berechneten Gleichgewichte wurden für die Fugazitäten der einzelnen Substanzen für die Bildung von Mineralien speziell unter pegmati-

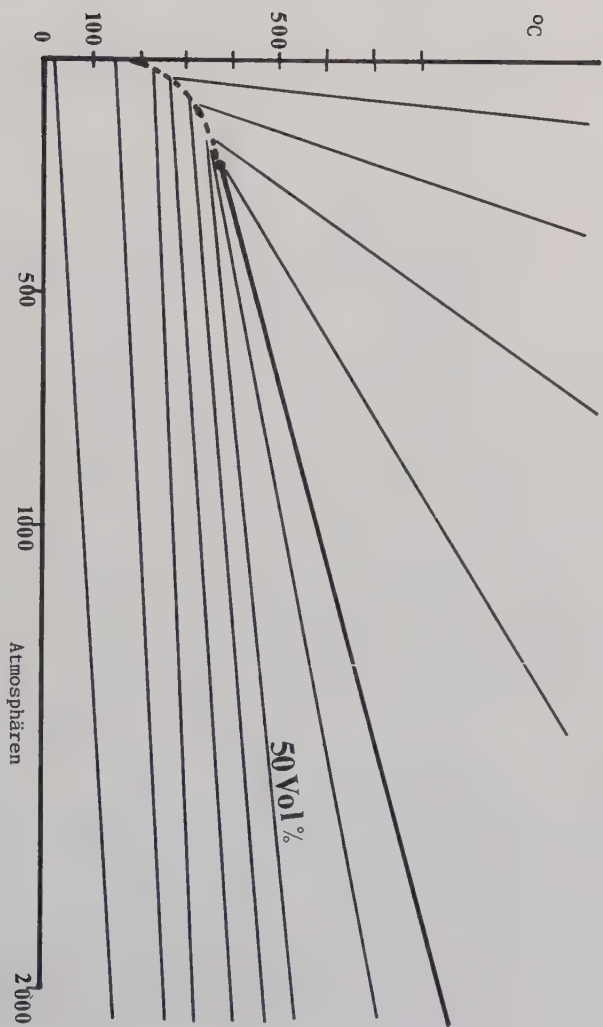


Abb. 22. Die Isochoren im Einstoffsystem H_2O (nach NACKEN (1953)).

schen Bedingungen plausible Werte angenommen:

Die Fugazität von Wasser wird immer mit einem Wert von 10^3 in die Berechnungen eingesetzt.

Für die Fugazitäten von HF und HCl wurden, da im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich die Bildung von MnTa_2O_6 in der Natur interpretiert werden soll, Werte herangezogen, die sich als Minimalwerte für die Bildung von MnTa_2O_6 aus den Gleichungen 133 und 136 ergeben haben: 10^3 , 10^2 , in Einzelfällen auch 10^1 und 10^0 . Zur Problematik hoher Fluorgehalte in der fluiden Phase siehe die Diskussion in Kapitel C.II.3.d.

Für die Fugazität von MnCl_2 werden Werte von 10^2 , 10^1 , 10^0 und 10^{-4} vorgegeben. Der letztere Wert entspricht bei dem Fugazitätswert von 10^3 für das Wasser der Untergrenze für die Bildung von Manganlagerstätten ($f_{\text{H}_2\text{O}}:f_{\text{MnCl}_2} = 10^7:1$). Gleiches gilt für MnF_2 und $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Für die Tantalträger TaF_5 und TaOCl_3 wurden Fugazitätswerte von 10^2 und 10^0 eingesetzt.

Die verwendeten Fugazitätswerte sind bei den einzelnen Berechnungen jeweils noch einmal gesondert angegeben.

Der in endogenen Paragenesen verwirklichte Sauerstoffdruckbereich liegt in etwa zwischen den Sauerstoffdrücken der beiden Puffer Fe/FeO und $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$. Aus diesen Gründen wurden bei der Interpretation der nachfolgend berechneten Gleichgewichte die Fugazitäten von Sauerstoff und Wasserstoff entsprechend diesen beiden Puffern in die Berechnungen aufgenommen.

Temperatur (°C)	Fe/FeO		Fe ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃	
	900°C	500°C	900°C	500°C
f_{O_2}	$10^{-16,7}$	$10^{-29,8}$	$10^{-7,2}$	$10^{-18,2}$
f_{H_2}	$10^{3,25}$	$10^{4,1}$	$10^{-1,5}$	$10^{-1,7}$

(Werte aus LEBKÜCHNER-NEUGEBAUER & SCHRÖCKE 1987)

Die Werte der Gleichgewichtskonstanten aller berechneten Reaktionen zwischen 25°C und 1000°C sind im Anhang angegeben.

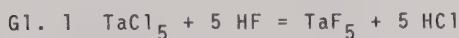
1. Transportreaktionen von Tantal

Für den Transport von Tantal kommen hauptsächlich die verschiedenen Halogenverbindungen, daneben noch die Oxide, Oxihalogenide und Hydroxide in Frage. Diese Verbindungen können besonders als Gase in Gasgemischen vorhanden sein.

Für die Berechnungen standen Daten folgender Verbindungen zur Verfügung:

TaCl_5 , TaF_5 , TaCl_4 , TaCl_3 , TaOCl_3 , TaO_2Cl , TaO , TaO_2 , Ta_2O_5 , Ta .

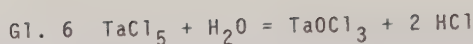
Aus den Gleichungen 1-25 lassen sich folgende Fugazitätsverhältnisse ableiten ($f_{\text{H}_2\text{O}}$ immer 10^3):



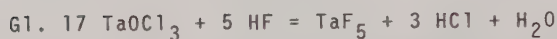
f_{TaF_5}	$f_{\text{HCl}} = 10^2$	$f_{\text{HCl}} = 10^2$
f_{TaCl_5}	$f_{\text{HF}} = 10^2$	$f_{\text{HF}} = 10^0$
900°C	$10^{6,9}$	$10^{-3,7}$
500°C	$10^{10,7}$	$10^{+0,7}$



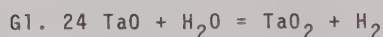
f_{TaCl_4}	$f_{\text{HCl}} = 10^2$	$f_{\text{HCl}} = 10^1$	
f_{TaCl_5}			
900°C	$10^{-0,5}$ $10^{-3,65}$	$10^{+0,5}$ $10^{-2,65}$	für $\log f_{\text{H}_2} = 3,25$ für $\log f_{\text{H}_2} = -1,5$
500°C	$10^{-2,6}$ $10^{-3,45}$	$10^{-1,6}$ $10^{-2,45}$	für $\log f_{\text{H}_2} = 4,1$ für $\log f_{\text{H}_2} = -1,7$



$\frac{f_{\text{TaOCl}_3}}{f_{\text{TaCl}_5}}$	$f_{\text{HCl}} = 10^2$	$f_{\text{HCl}} = 10^1$
900°C	$10^{3,3}$	$10^{5,3}$
500°C	$10^{3,1}$	$10^{5,1}$

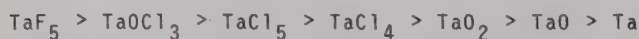


$\frac{f_{\text{TaF}_5}}{f_{\text{TaOCl}_3}}$	$f_{\text{HCl}} = 10^2$ $f_{\text{HF}} = 10^2$	$f_{\text{HCl}} = 10^1$ $f_{\text{HF}} = 10^1$	$f_{\text{HCl}} = 10^2$ $f_{\text{HF}} = 10^1$	$f_{\text{HCl}} = 10^2$ $f_{\text{HF}} = 1$
900°C	$10^{3,6}$	$10^{1,6}$	$10^{-1,4}$	$10^{-6,4}$
500°C	$10^{7,6}$	$10^{5,6}$	$10^{2,6}$	$10^{-2,4}$



$\frac{f_{\text{TaO}_2}}{f_{\text{TaO}}}$	f_{H_2} entspr. Fe/FeO	f_{H_2} entspr. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$
900°C	$10^{5,45}$	$10^{10,2}$
500°C	$10^{8,6}$	$10^{14,4}$

Aus diesen Fugazitätsverhältnissen läßt sich folgende relative Reihenfolge aufstellen (für $f_{\text{HCl}} = f_{\text{HF}}$):



Eine Ausnahme dieser Reihenfolge bildet nur TaCl_4 , für das bei 900°C und stark reduzierenden Bedingungen (Fe-FeO-Puffer) $\text{TaCl}_4 > \text{TaCl}_5$ gilt.

Unter realistischen Bedingungen werden für den Transport von Tantal in der Natur nur TaF_5 und TaOCl_3 in Frage kommen. Bei hohen HF-Fugazitäten bis hin zu einem $f_{\text{HF}}/f_{\text{HCl}}$ -Verhältnis von 1 : 1 wird Tantal nach den Ergebnissen der vorliegenden Berechnungen als TaF_5 transportiert. Bereits bei einem $f_{\text{HCl}}/f_{\text{HF}}$ -Verhältnis von $10^2:10^1$ ist aber TaOCl_3 die vorherrschende Phase, gleiches gilt auch, wenn die Fugazitäten von HCl und HF allgemein kleiner als 1 sind. So ist zum Beispiel das Fugazitätsverhältnis $f_{\text{TaF}_5}/f_{\text{TaOCl}_3}$ bei einer Fugazität

von HCl und HF von jeweils 1 bei 900°C bereits gleich $10^{-0,4}$. Betrachtet man allein das Gleichgewicht der Gleichung 1, so käme TaCl_5 zumindest dann für den Transport von Tantal an Stelle von TaF_5 in Frage, wenn bei einer H_2O -Fugazität von 10 das Fugazitätenverhältnis von HCl zu HF größer gleich $10^2:1$ ist. Aus den Gleichungen 6 und 17 zeigt sich aber deutlich, daß in diesem Fall nicht TaCl_5 sondern TaOCl_3 Tantalträger ist.

Generell folgt also aus den Gleichungen:

Tantal wird bei hohen HF-Fugazitäten als TaF_5 , bei geringeren HF-Fugazitäten und höheren HCl-Fugazitäten als TaOCl_3 transportiert. Alle anderen hier untersuchten Verbindungen kommen nicht oder nur unter sehr ungewöhnlichen Bedingungen (z.B. stark reduzierendes Milieu) für den Transport von Tantal in Frage, weil $f_{\text{H}_2\text{O}} : f_{\text{Ta}} \cdot 10^{10}$.

Allerdings muß hier noch berücksichtigt werden, daß neben den hier diskutierten Verbindungen noch weitere, insbesondere Hydroxide, die wegen fehlender Daten nicht in die Berechnungen mit einbezogen werden konnten, für den Transport von Tantal in Frage kommen könnten. So hydrolysieren TaF und TaCl in wässrigen Lösungen bei 25°C praktisch vollständig. Hydroxide sollten also erst recht bei höheren Temperaturen beim Transport von Tantal eine Rolle spielen.

2. Transportreaktionen von Mangan

Für den Transport von Mangan kommen von den Verbindungen, deren thermodynamische Daten bekannt sind, nur die Halogenide MnCl_2 , MnF_2 und MnF_3 in Frage, die Daten von MnCl_3 sind bisher leider nicht bekannt.

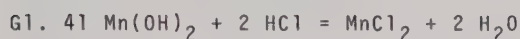
Weiter könnte für den Transport von Mangan auch noch das Hydroxid Mn(OH)_2 in Frage kommen. Leider sind auch für diese Verbindung bisher keine thermodynamischen Daten veröffentlicht worden. Um trotzdem die Möglichkeit des Transports von Mangan durch Mn(OH)_2 wenigstens abschätzen zu können, wurde versucht, durch den Vergleich der molaren freien Standardenthalpien verschiedener ähnlicher Paare von Eisen- und Manganverbindungen einen Faktor herauszufinden, der es ermöglicht, aus dem jeweiligen Wert für die Eisenverbindung den analogen für die analoge Manganverbindung abzuschätzen. Dabei wurde jeweils das Verhältnis der freien molaren Standardenthalpie der Manganverbindung zu der der analogen Eisenverbindung berechnet:

Temperatur(°C)	700	800	900	1000
MnS:FeS	1,61	1,59	1,52	1,47
$\text{MnWO}_4\text{:FeWO}_4$	1,27	1,28	1,30	1,30
$\text{MnCl}_2\text{:FeCl}_2$	1,28	1,27	1,25	1,23
$\text{Mn}_3\text{O}_4\text{:Fe}_3\text{O}_4$	1,20	1,19	1,18	1,18

Unter Berücksichtigung dieser Werte wurde als Faktor für die Berechnung der molaren freien Standardenthalpie von Mn(OH)_2 der Faktor 1,33 gewählt. Mit diesem Faktor ergeben sich aus den Werten der molaren freien Standardenthalpie von Fe(OH)_2 (nach KNACKE, BARIN & KUBASCHEWSKI, 1973 und 1977) folgende Werte für die molare freie Standardenthalpie von Mn(OH)_2 :

Temperatur(°C)	G (cal)	Temperatur(°C)	G (cal)
25	-190000	600	-219000
100	-193000	700	-225000
200	-198000	800	-230000
300	-204000	900	-235000
400	-209000	1000	-241000
500	-214000		

Aus den Gleichungen 26 - 43 ergibt sich für den Transport von Mangan folgende Reihenfolge der möglichen Manganträger:



$$f_{\text{H}_2\text{O}} = 10^3$$

$f_{\text{Mn(OH)}_2}$	$f_{\text{HCl}} = 10^3$	$f_{\text{HCl}} = 10^2$	$f_{\text{HCl}} = 10^1$
900°C	10^1	10^{-1}	10^{-3}
500°C	$10^{0,1}$	$10^{-1,9}$	$10^{-3,9}$

Aus Gleichung 41 ergibt sich, daß MnCl_2 nur bei sehr hohen HCl-Fugazitäten ($f_{\text{HCl}} > 10^3$) die stabilere Phase ist. Sonst überwiegt immer Mn(OH)_2 . Berücksichtigt man allerdings die aus Gleichung 133 errechnete minimale HCl-Fugazität für die Bildung von MnTa_2O_6 in Konkurrenz zur entsprechenden Phase mit Korundstruktur von 10^3 , so läßt sich hieraus schließen, daß trotz des durch Gleichung 41 gegebenen Gleichgewichts MnCl_2 für den Mangantransport zur Bildung von Manganotantalit eher in Frage kommt als Mn(OH)_2 .



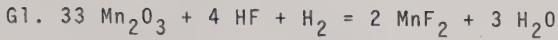
f_{MnCl_2}	$f_{\text{HCl}} : f_{\text{HF}} =$			
f_{MnF_2}	1:1	10:1	1:10	1:100
900°C	10^3	10^5	10^1	10^{-1}
500°C	$10^{2,9}$	$10^{4,9}$	$10^{0,9}$	$10^{-1,1}$

Aus Gleichung 39 ergibt sich, daß MnF_2 nur bei außerordentlich hohen HF-Fugazitäten ($f_{\text{HCl}} : f_{\text{HF}}$ mindestens 1:100) und gleichzeitig deutlich kleineren HCl-Fugazitäten für den Transport von Mangan eine Rolle spielen kann. Da sich die Gleichgewichtskonstanten mit sinkender Temperatur kaum ändern, gilt dies gleichermaßen für hohe und tiefere Temperaturen.

Aus Abbildung 23 ist deutlich ersichtlich, daß das Fugazitätenverhältnis von MnCl_2 zu MnF_2 bis zu einem $f_{\text{HCl}} : f_{\text{HF}}$ von 10^{-2} hinab immer größer ist als das entsprechende Fugazitätenverhältnis von HCl und HF. Erst ab einem $f_{\text{HCl}} : f_{\text{HF}}$, das kleiner als 10^{-3} ist, dreht sich diese Beziehung um. Bei $f_{\text{HCl}} = f_{\text{HF}}$ ist $f_{\text{MnCl}_2} : f_{\text{MnF}_2} = 10^3$.



f_{MnF_2}	f_{H_2} wie Fe/FeO		f_{H_2} wie $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$	
f_{MnF_3}	$f_{\text{HF}} = 10^2$	$f_{\text{HF}} = 10^1$	$f_{\text{HF}} = 10^2$	$f_{\text{HF}} = 10^1$
900°C	$10^{7,3}$	$10^{8,3}$	$10^{4,95}$	$10^{5,95}$
500°C	$10^{9,15}$	$10^{10,15}$	$10^{6,25}$	$10^{7,25}$



f_{MnF_2}	f_{H_2} entspr. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$	
	$f_{\text{HF}} = 10^2$	$f_{\text{HF}} = 10^1$
900°C	$10^{-0,25}$	$10^{-2,25}$
500°C	$10^{3,05}$	$10^{1,05}$



f_{MnF_3}	$f_{\text{HF}} = 10^2$	$f_{\text{HF}} = 10^1$
900°C	$10^{-5,25}$	$10^{-8,25}$
500°C	$10^{-3,2}$	$10^{-6,2}$

Gleichung 38 zeigt, daß MnF_2 bei allen für die Bildung von Mineralien im endogenen Bereich in Frage kommenden Sauerstoff fugazitäten die gegenüber MnF_3 weitaus stabilere Phase ist. Aus den Gleichungen 33 und 36 zeigt sich, daß selbst zur Bildung von Mn_2O_3 praktisch alles Mangan über MnF_2 und nicht über MnF_3 transportiert wird. Das Verhältnis von MnF_2 zu MnF_3 in Koexistenz mit Mn_2O_3 beträgt etwa 10^6 sowohl bei 900°C als auch bei 500°C.



f_{H_2}	$f_{\text{MnF}_2}/f_{\text{MnF}_3} = 1$	
	$f_{\text{HF}} = 10^2$	$f_{\text{HF}} = 10^1$
900°C	10^{-11}	$10^{-13,2}$
500°C	$10^{-14,2}$	$10^{-16,2}$

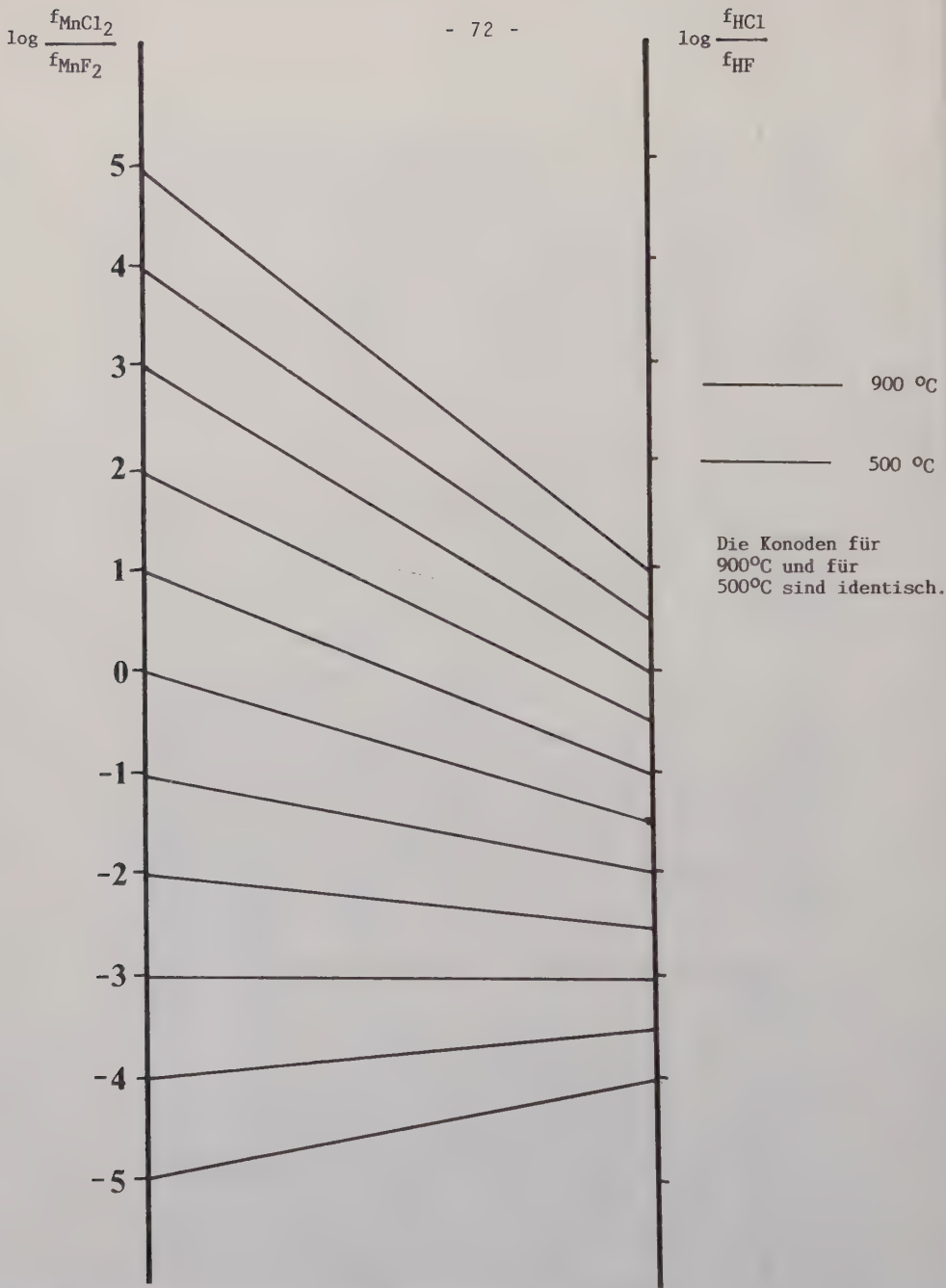


Abb.23. Die aus den molaren freien Standardenthalpien berechneten Koexistenzen von MnCl_2 - MnF_2 - Mischphasen mit HCl - HF - Mischphasen bei 500 und 900 °C.

Aus Gleichung 38 läßt sich unter der Annahme eines Verhältnisses der Fugazitäten von MnF_2 zu MnF_3 wie 1:1 die dazu nötige f_{H_2} berechnen. Die Werte liegen für alle untersuchten Temperaturen und realistische f_{HF} deutlich unter 10^{-10} . Dieser Wert würde eine extrem hohe f_{O_2} bedeuten, die weit über den für die Bereiche endogener Mineralbildungen realisierten Werten liegt. MnF_3 kommt also für den Transport von Mangan zur Bildung von MnTa_2O_6 nicht in Frage.

Aus den Gleichungen 31 und 27 ergibt sich bei $f_{\text{HCl}} = f_{\text{HF}}$ für die Bildung von MnO ein Fugazitäten-Verhältnis $f_{\text{MnF}_2} : f_{\text{MnCl}_2}$ von 10^{-3} , sowohl bei 900°C als auch bei 500°C , für die Bildung von Mn_3O_4 lautet das gleiche Verhältnis bei Annahme der Sauerstofffugazitäten entsprechend dem Puffer $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ bei 900°C $10^{-4,6}$, bei 500°C $10^{-2,9}$. Unter der Annahme $f_{\text{HCl}} = f_{\text{HF}}$ erfolgt also der Transport zur Bildung von MnO und Mn_3O_4 immer als MnCl_2 . Ähnliche Werte ergeben sich aus den Gleichungen 40, 43 und 27, 28 für die Fugazitätenverhältnisse $f_{\text{MnCl}_2} : f_{\text{Mn}(\text{OH})_2}$. Nimmt man für f_{HCl} einen Wert von 10^3 an (minimaler Wert für die Bildung von MnTa_2O_6 nach Gl. 133), so erhält man für die Bildung von MnO einen Wert von $10^{1,1}$ für 900°C und von $10^{0,2}$ für 500°C .

Für die Bildung von Mn_3O_4 ergibt sich unter Vorgabe der Sauerstoff-Fugazitäten entsprechend dem Puffer $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ein Wert von $10^{5,1}$ bei 900°C und von $10^{2,8}$ bei 500°C .

Das bedeutet also, daß bei Annahme einer für die Bildung von MnTa_2O_6 nötigen f_{HCl} von 10^3 sowohl zur Bildung MnO als auch von Mn_3O_4 Mangan nur als MnCl_2 transportiert wird. Bestenfalls zur Bildung von MnO bei 500°C könnte $\text{Mn}(\text{OH})_2$ auch eine gewisse Rolle spielen.

Generell läßt sich sagen, daß bei den für die Bildung von MnTa_2O_6 nötigen minimalen f_{HCl} bzw. f_{HF} (berechnet aus den Gleichungen 133 und 136) nur MnCl_2 bzw. MnF_2 in Frage kommen.

MnF_2 kommt dabei nur bei hohen HF-Fugazitäten und gleichzeitig deutlich niedrigeren HCl-Fugazitäten ($f_{\text{HF}}:f_{\text{HCl}}$ mindestens 100:1) in Betracht. In allen anderen Fällen, speziell bei niedrigen HF- und HCl-Fugazitäten, wird Mangan als Mn(OH)_2 transportiert.

3. Transportreaktionen von Eisen

Für den Transport von Eisen kommen von den Verbindungen, deren thermodynamischen Daten bekannt sind, nur die Halogenide FeCl_2 , FeF_2 , FeCl_3 , FeF_3 , sowie die Hydroxide Fe(OH)_2 und Fe(OH)_3 in Frage.

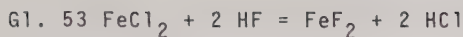
Speziell aus den Gleichungen 51-56 lassen sich die folgenden, für die Beurteilung des Transports von Eisen in der Gasphase wichtigen Fugazitätsverhältnisse errechnen.



f_{FeCl_2}	$f_{\text{H}_2\text{O}} = 10^3$			
	$f_{\text{HCl}} = 10^3$	$f_{\text{HCl}} = 10^2$	$f_{\text{HCl}} = 10^1$	$f_{\text{HCl}} = 10^0$
$f_{\text{Fe(OH)}_2}$				
900°C	$10^{5,9}$	$10^{3,9}$	$10^{1,9}$	$10^{-0,1}$
500°C	$10^{6,1}$	$10^{4,1}$	$10^{2,1}$	$10^{+0,1}$



f_{FeF_2}	$f_{\text{H}_2\text{O}} = 10^3$			
	$f_{\text{HF}} = 10^3$	$f_{\text{HF}} = 10^2$	$f_{\text{HF}} = 10^1$	$f_{\text{HF}} = 10^0$
$f_{\text{Fe(OH)}_2}$				
900°C	10^{+5}	10^{+3}	10^{+1}	10^{-1}
500°C	10^{+6}	10^{+4}	10^{+2}	10^0



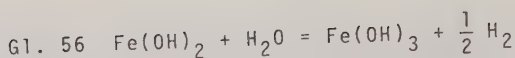
f_{FeCl_2}	$f_{\text{HCl}} : f_{\text{HF}} =$		
f_{FeF_2}	10:1	1:1	1:10
900°C	$10^{2,8}$	$10^{0,8}$	$10^{-1,2}$
500°C	10^2	10^0	10^{-2}



f_{FeCl_3}	f_{H_2} entspr. Fe/FeO			f_{H_2} entspr. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$		
f_{FeCl_2}	$f_{\text{HCl}}=10^3$	$f_{\text{HCl}}=10^2$	$f_{\text{HCl}}=10^1$	$f_{\text{HCl}}=10^3$	$f_{\text{HCl}}=10^2$	$f_{\text{HCl}}=10^1$
900°C	$10^{-2,5}$	$10^{-3,5}$	$10^{-4,5}$	$10^{-0,05}$	10^{-1}	10^{-2}
500°C	$10^{-6,05}$	$10^{-7,05}$	$10^{-8,05}$	$10^{-3,15}$	$10^{-4,15}$	$10^{-5,15}$



f_{FeF_3}	f_{H_2} entspr. Fe/FeO			f_{H_2} entspr. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$		
f_{FeF_2}	$f_{\text{HF}}=10^3$	$f_{\text{HF}}=10^2$	$f_{\text{HF}}=10^1$	$f_{\text{HF}}=10^3$	$f_{\text{HF}}=10^2$	$f_{\text{HF}}=10^1$
900°C	$10^{-0,4}$	$10^{-1,4}$	$10^{-2,4}$	$10^{1,95}$	$10^{0,95}$	$10^{-0,05}$
500°C	$10^{-4,05}$	$10^{-5,05}$	$10^{-6,05}$	$10^{-1,15}$	$10^{-2,15}$	$10^{-3,15}$



$f_{\text{Fe(OH)}_3}$	$f_{\text{H}_2\text{O}} = 10^3$	
$f_{\text{Fe(OH)}_2}$	f_{H_2} entspr. Fe/FeO	f_{H_2} entspr. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$
900°C	$10^{-3,3}$	$10^{-0,95}$
500°C	$10^{-3,55}$	$10^{-0,65}$

Aus diesen Fugazitätsverhältnissen lassen sich folgende Grundsätze für den Transport von Eisen in der Gasphase erhalten:

Solange das Verhältnis der Fugazitäten von H_2O und HCl nicht größer als 1000:1 ist, und f_{HF} nicht größer als f_{HCl} ist, wird Eisen nur über FeCl_2 transportiert. Ist die HF -Fugazität größer als die HCl -Fugazität und übersteigt gleichzeitig das Fugazitätenverhältnis von H_2O und HF nicht den Wert 100:1, so ist FeF_2 für den Transport von Eisen verantwortlich. Fe(OH)_2 kommt für den Transport von Eisen nur in Frage, wenn die Fugazitäten von HCl und/oder HF genügend klein sind ($f_{\text{H}_2\text{O}} : f_{\text{HCl}}, \text{HF} \geq 1000 : 1$). FeCl_3 und FeF_3 kommen für den Transport des Eisens nur bei Sauerstofffugazitäten in Frage, die dem Puffer $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ entsprechen, respektive höher sind. Fe(OH)_3 käme für den Transport von Eisen nur bei Sauerstofffugazitäten in Frage, die den Wert des Puffers $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ weit überschreiten.

4. Bildungsreaktionen für die Phase mit Columbitstruktur MnTa_2O_6

Von den möglichen Bildungsreaktionen für die Verbindung MnTa_2O_6 , die im Rahmen dieser Arbeit gerechnet wurden und im folgenden aufgeführt sind, sind nach den Ergebnissen der vorstehenden Kapitel 1 und 2 besonders die Reaktionen mit MnCl_2 und MnF_2 respektive mit TaOCl_3 , TaCl_5 und TaF_5 von größter Bedeutung.

Die Berechnungen lassen sich in bezug auf die Bildung von MnTa_2O_6 folgendermaßen interpretieren: Treffen in der Gasphase Oxide bzw. Halogenide von Tantal respektive Mangan aufeinander, so bildet sich zur Einstellung des Gleichgewichts immer MnTa_2O_6 .

Damit Mangan und Tantal zur Bildung von MnTa_2O_6 gleichzeitig in hinreichender Menge transportiert werden können, muß das Gleichgewicht so beschaffen sein, daß bei der Wahl realistischer Fugazitäten für H_2O und die jeweilige Manganverbindung, sowie HCl bzw. HF der Tantalträger im Gleichgewicht noch in für eine Lagerstätten- bzw. Mineralbildung plausibler Menge vorhanden ist.

Als plausible Untergrenze des Metalltransports kann nach LEBKÜCHNER-NEUGEBAUER & SCHRÖCKE 1987 für Lagerstättenbildungen aus fluiden Phasen bei Extraktion aus einem Magma und einmaligem Strömen der fluiden Phase durch die Lagerstätte das Fugazitätenverhältnis von Wasser zu Metallverbindung von $10^7:1$ angenommen werden. Dies gilt für die Bildung einer Lagerstätte im bergbaulichen Sinn, also für die Bildung einer Lagerstätte, die Kubaturen der Metallverbindung enthält, die unter entsprechenden Bedingungen auch von wirtschaftlicher Bedeutung sind. Dagegen kann die Untergrenze für die Mineralbildung, also im Grenzfall die Bildung eines einzigen Kristalls pro Lagerstätte, tiefer angesetzt werden. Mit LEBKÜCHNER-NEUGEBAUER & SCHRÖCKE 1987 geschieht dies im Rahmen dieser Arbeit bei einem Fugazi-

tätenverhältnis von H_2O zu Metallverbindung von $10^{10}:1$.

Wählt man die Aufstellung der Reaktionen so, daß die transportierenden Gasmoleküle auf der linken, der Festkörper auf der rechten Seite steht, so erfolgt bei Temperaturabnahme eine Abscheidung des Festkörpers, wenn mit sinkender Temperatur die Gleichgewichtskonstante wächst. Dies ist der Fall bei den Reaktionen 58, 60-62, 64, 67, 69-71, 73, 74, 76-82, 84 bis 87, 89-91.

Von den für die Bildung von $MnTa_2O_6$ wichtigen Reaktionen sind es insbesondere die mit TaF_5 als Tantal-Transportmedium, die bei Temperaturabnahme nicht zur Abscheidung von $MnTa_2O_6$ führen. Tritt dagegen $TaOCl_3$ als Transportmedium auf, so findet bei Temperaturabnahme immer eine Abscheidung von $MnTa_2O_6$ statt.

Bei Druckabnahme erfolgt eine Abscheidung, wenn nach der Umformung

$$p_i = x_i p_{ges}$$

im Massenwirkungsgesetz p_{ges} einen positiven Exponenten besitzt. Dies ist der Fall bei den Reaktionen 58-63, 77-80, 84-89. Von den für die natürliche Bildung von $MnTa_2O_6$ relevanten Gleichungen sind dies insbesondere alle Reaktionen mit TaF_5 als Tantalträger und, mit Ausnahme von Reaktion 76, auch alle Reaktionen mit $TaOCl_3$ als Tantalträger.

Aus Gleichung 84 läßt sich ableiten, welche Fugazität $TaOCl_3$ bei gemeinsamen Transport mit $MnCl_2$ aufweisen kann.



	$f_{H_2O} = 10^3 / f_{MnCl_2} = 1$		
f_{TaOCl_3}	$f_{HCl} = 10^3$	$f_{HCl} = 10^2$	$f_{HCl} = 10^1$
900°C	$10^{-0,95}$	$10^{-4,95}$	$10^{-8,95}$
500°C	$10^{-4,45}$	$10^{-8,45}$	$10^{-12,45}$

Bei der Annahme $f_{\text{MnCl}_2} = 1$ und einem Wert für f_{HCl} von 10^3 , wie er sich für die Bildung von MnTa_2O_6 an Stelle der entsprechenden Phase mit Korundstruktur als Minimalwert aus Gleichung 133 (S. 90, genauere Diskussion siehe dort) ableiten läßt, ergibt sich ein Wert von $10^{-0,95}$ für f_{TaOCl_3} , was bei dem gewählten $f_{\text{H}_2\text{O}}$ von 10^3 einem $f_{\text{H}_2\text{O}} / f_{\text{TaOCl}_3}$ -Verhältnis von $10^{3,95}$ entspricht. Dies ist ein Wert der nach den oben erläuterten Prinzipien die Bildung auch einer großen Lagerstätte erlauben würde. Bei 500°C ergibt sich das gleiche Verhältnis zu $10^{7,45}$.

f_{TaOCl_3}	$f_{\text{H}_2\text{O}} = 10^3 / f_{\text{MnCl}_2} = 10^2$		
	$f_{\text{HCl}} = 10^3$	$f_{\text{HCl}} = 10^1$	$f_{\text{HCl}} = 10^1$
900°C	$10^{-1,95}$	$10^{-5,95}$	$10^{-9,95}$
500°C	$10^{-5,45}$	$10^{-9,45}$	$10^{-13,45}$

Geht man von einer MnCl_2 -Fugazität von etwa 10^2 aus, wie sie sich aus Gleichung 27 als Maximalwert in Koexistenz mit MnO bei $f_{\text{HCl}} = 10^2$ ergibt, so ändern sich die Werte nur unwesentlich.

Der gemeinsame Transport von MnCl_2 und TaOCl_3 ist also unter für eine Lagerstättenbildung realistischen Bedingungen gut möglich. Der Absatz von MnTa_2O_6 erfolgt nach Gleichung 84, wie schon oben angegeben, sowohl bei Temperatur-, wie auch bei Druckverminderung.

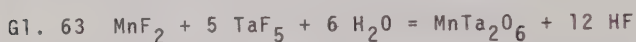
Eine ganz andere Frage ist, ob für ein so seltenes Element wie Tantal mit einer Häufigkeit von 1-10 ppm in Graniten bei der Extraktion aus dem Magma die Verteilungskonstanten $k = \frac{x_{\text{Gas}}}{x_{\text{Schmelze}}}$ groß genug sind.

Hier fehlen, von allerjüngsten Anfängen (URABE 1985) abgesehen, Erkenntnisse noch völlig. Generell müssen

jedoch, gegebenenfalls für bisher noch unbekannte Transportarten, genügend große Verteilungskonstanten existieren, wie die mineralische Bildung von Columbiten-Tantaliten in Pegmatiten zeigt.

Aus dem Austauschgleichgewicht Phase mit Columbitstruktur/Phase mit Korundstruktur lassen sich bei Mangankonstanz (Gleichung 129, S. 92, genauere Diskussion siehe dort) Minimalwerte von TaOCl_3 ermitteln, die für die Bildung von MnTa_2O_6 (=Phase mit Columbitstruktur) nicht unterschritten werden dürfen, da sich sonst im Gleichgewicht die Phase mit Korundstruktur bildet. Diese Werte sind jeweils nur etwas kleiner und stehen somit in guten Einklang mit den aus Gleichung 84 ermittelten Werten.

Ähnliche Abschätzungen wie mit Gleichung 84 lassen sich auch mit Gleichung 63 für den gemeinsamen Transport von Mangan und Tantal als MnF_2 und TaF_5 machen.



f_{TaF_5}	$f_{\text{H}_2\text{O}} = 10^3 / f_{\text{MnF}_2} = 1$		
	$f_{\text{HF}} = 10^3$	$f_{\text{HF}} = 10^2$	$f_{\text{HF}} = 10^1$
900°C	$10^{3,1}$	$10^{-2,9}$	$10^{-8,9}$
500°C	$10^{3,7}$	$10^{-2,3}$	$10^{-8,3}$

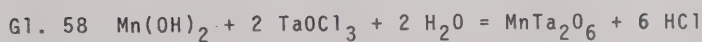
Gl. 63/2

f_{TaF_5}	$f_{\text{H}_2\text{O}} = 10^3 / f_{\text{MnF}_2} = 10^2$		
	$f_{\text{HF}} = 10^3$	$f_{\text{HF}} = 10^2$	$f_{\text{HF}} = 10^1$
900°C	$10^{2,1}$	$10^{-3,9}$	$10^{-9,9}$
500°C	$10^{2,7}$	$10^{-3,3}$	$10^{-9,3}$

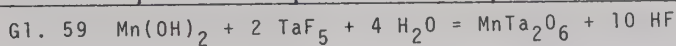
Hier sind die Werte für die Lagerstättenbildung noch viel günstiger als im Fall von TaOCl_3 . Bei $f_{\text{HF}}=10^3$ und $f_{\text{MnF}_2}=1$ ergibt sich sogar ein Fugazitätenverhältnis von Wasser zu TaF_5 von etwa 1.

Allerdings ist, wie oben schon erwähnt, eine Abscheidung von MnTa_2O_6 bei Temperaturverminderung nicht möglich, dies geschieht nur bei Druckabnahme.

Aus den Gleichungen 58 und 59 lassen sich die zugehörigen Werte von f_{TaOCl_3} bzw. f_{TaF_5} bei gemeinsamen Transport mit Mangan als $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ermitteln.



f_{TaOCl_3}	$f_{\text{H}_2\text{O}} = 10^3 / f_{\text{Mn}(\text{OH})_2} = 1$		
	$f_{\text{HCl}} = 10^3$	$f_{\text{HCl}} = 10^2$	$f_{\text{HCl}} = 10^1$
900°C	$10^{-1,5}$	$10^{-4,5}$	$10^{-7,5}$
500°C	$10^{-4,55}$	$10^{-7,55}$	$10^{-10,55}$



f_{TaF_5}	$f_{\text{H}_2\text{O}} = 10^3 / f_{\text{Mn}(\text{OH})_2} = 1$		
	$f_{\text{HF}} = 10^3$	$f_{\text{HF}} = 10^2$	$f_{\text{HF}} = 10^1$
900°C	$10^{-6,45}$	$10^{-7,45}$	$10^{-8,45}$
500°C	$10^{-5,95}$	$10^{-6,95}$	$10^{-8,95}$

Dabei ergibt sich nach Gleichung 58, daß TaOCl_3 in für die Lagerstättenbildung genügendem Maße gemeinsam mit

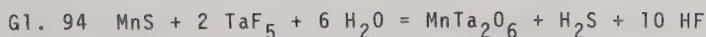
mit $\text{Mn}(\text{OH})_2$ transport werden kann. Bei $f_{\text{HCl}} = 10^3$ ergibt sich z.B. ein Fugazitätenverhältnis von Wasser zu TaOCl_3 von $10^{4,5}:1$. Wie oben erläutert, genügt dies völlig für die Bildung einer auch größeren Lagerstätte. Allerdings ist nach Gleichung 41 das Verhältnis der Fugazitäten von MnCl_2 zu $\text{Mn}(\text{OH})_2$ etwa 10:1, so daß aus diesen Gründen der gemeinsame Transport von Mn und Ta als TaOCl_3 und $\text{Mn}(\text{OH})_2$ nur untergeordnet in Frage kommt. HCl-Fugazitäten hingegen, die einen Transport von Mangan als $\text{Mn}(\text{OH})_2$ gemäß Gleichung 41 erlauben würden (10^2 und kleiner), lassen nach Gleichung 58 zumindest keine Lagerstättenbildung mehr zu ($f_{\text{H}_2\text{O}}:f_{\text{TaOCl}_3} = 10^{7,5}:1$!).

Im Falle des TaF_5 sind die Verhältnisse noch viel extremer. Nach Gleichung 59 kommt ein gemeinsamer Transport zur Bildung einer Lagerstätte von $\text{Mn}(\text{OH})_2$ und TaF_5 nicht in Frage, da selbst bei einer HF-Fugazität von 10^3 das Fugazitätenverhältnis von Wasser und TaF_5 bereits einen Wert von $10^{9,45}:1$ aufweist. Das ist selbst für die Bildung von geringen Mengen Mineral bereits fast zu niedrig.

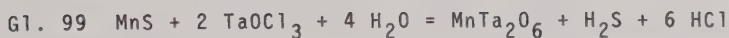
5. Austauschreaktionen der Phase mit Columbitstruktur MnTa_2O_6 mit MnS

Von den Austauschreaktionen 93 - 100 sind besonders die Reaktionen 94 und 99 mit TaF_5 bzw. TaOCl_3 als Tantalträger von besonderem Interesse.

Aus diesen Reaktionen läßt sich unter realistischer Vorgabe der anderen Fugazitäten errechnen, bis zu welchem maximalen Wert die Fugazität von H_2S ansteigen kann, ohne daß sich MnS auf Kosten von MnTa_2O_6 bildet. Für die Fugazitäten von HF bzw. HCl und TaF_5 bzw. TaOCl_3 wurden die aus den Gleichungen 63 bzw. 84 errechneten Wertepaare verwendet.



	$f_{\text{H}_2\text{O}} = 10^3 \quad f_{\text{TaF}_5} \text{ entspr. Gl. 63}$	
$f_{\text{H}_2\text{S}}$	$f_{\text{HF}} = 10^3$	$f_{\text{HF}} = 10^2$
900°C	$10^{1,7}$	$10^{-0,3}$
500°C	$10^{3,9}$	$10^{-1,4}$



	$f_{\text{H}_2\text{O}} = 10^3 \quad f_{\text{TaOCl}_3} \text{ entspr. Gl. 84}$	
$f_{\text{H}_2\text{S}}$	$f_{\text{HCl}} = 10^3$	$f_{\text{HCl}} = 10^2$
900°C	$10^{4,6}$	$10^{2,6}$
500°C	$10^{6,4}$	$10^{4,4}$

Diese Berechnungen zeigen deutlich, daß zur Bildung von MnS auf Kosten von MnTa_2O_6 Fugazitätswerte von H_2S erreicht werden müßten, die unrealistisch hoch sind.

Der Naturbefund bestätigt dies: In Paragenese mit MnTa_2O_6 wurden zwar schon Sulfide gefunden, das Vorkommen von MnS mit MnTa_2O_6 wurde dagegen aber nie beobachtet.

6. Austauschgleichgewichte der Phase mit Columbitstruktur MnTa_2O_6 mit Eisenverbindungen

MnTa_2O_6 tritt in der Natur praktisch nie als Reinverbindung auf, sondern bildet Mischkristalle unter anderem mit der analogen Eisenverbindung FeTa_2O_6 . Aus diesem Grunde ist die Berechnung und Interpretation von

Austauschgleichgewichten der Phase mit Columbitstruktur von besonderer Bedeutung. (Auf das Naturvorkommen von MnTa_2O_6 und der entsprechenden Mischkristalle wird in Kapitel C.II ausführlich eingegangen).

Aus den Gleichgewichten 101 - 113 lassen sich die jeweils koexistierenden Mischkristalle berechnen, indem man die Zusammensetzung des einen Mischkristalls vorgibt und daraus unter Verwendung der Gleichgewichtskonstante die Zusammensetzung des koexistierenden Mischkristalls berechnet. Streng gilt dies natürlich nur für ideale Mischbarkeit beider Mischkristallreihen. Die Anwendbarkeit dieses Modells auf nichtideale Mischkristallreihen mit Mischungslücke, wie sie im Falle der Mischungsreihe MnTa_2O_6 - FeTa_2O_6 vorliegen, wird in Kapitel C.II.3.c ausführlich diskutiert.

Die jeweiligen Koexistenzen für die Temperaturen 900°C und 500°C sind in den Abbildungen 23-26 graphisch dargestellt.

Generell läßt sich sagen, daß die koexistierenden MnTa_2O_6 - FeTa_2O_6 -Mischkristalle mit sinkender Temperatur Mangan-reicher werden. Dies gilt - in unterschiedlichem Ausmaß für alle in diesem Kapitel berechneten Austauschgleichgewichte von Gasmischphasen. Dies kann - wie etwa im Falle der Koexistenz mit $\text{MnCl}_2/\text{FeCl}_2$ - Gasgemischen - bedeuten, daß die MnTa_2O_6 - FeTa_2O_6 -Mischkristalle bei 900°C Mn-ärmer sind als die koexistierende Mischphase, bei 500°C dagegen deutlich Mn-reicher.

Die Konsequenzen dieser Tatsache für das Naturvorkommen von MnTa_2O_6 - FeTa_2O_6 -Mischkristallen werden in Kapitel C.II.3.b ausführlich diskutiert.

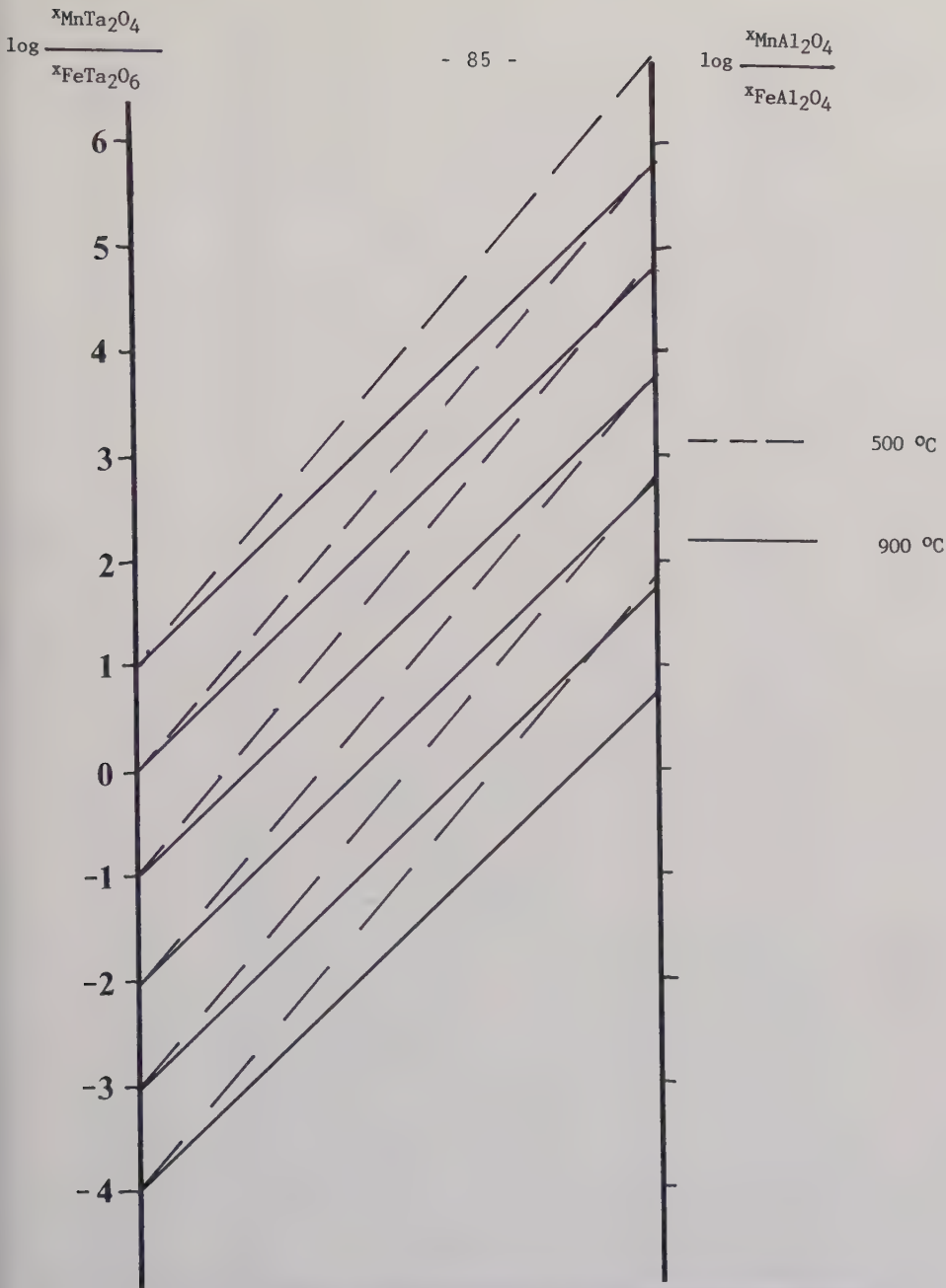


Abb.24. Die aus den molaren freien Standardenthalpien berechneten Koexistenzen von MnTa_2O_6 - FeTa_2O_6 - Mischkristallen mit MnAl_2O_4 - FeAl_2O_4 - Mischkristallen bei 500 und 900 °C.

(unter Annahme idealer Mischbarkeit in den Festkörpern)

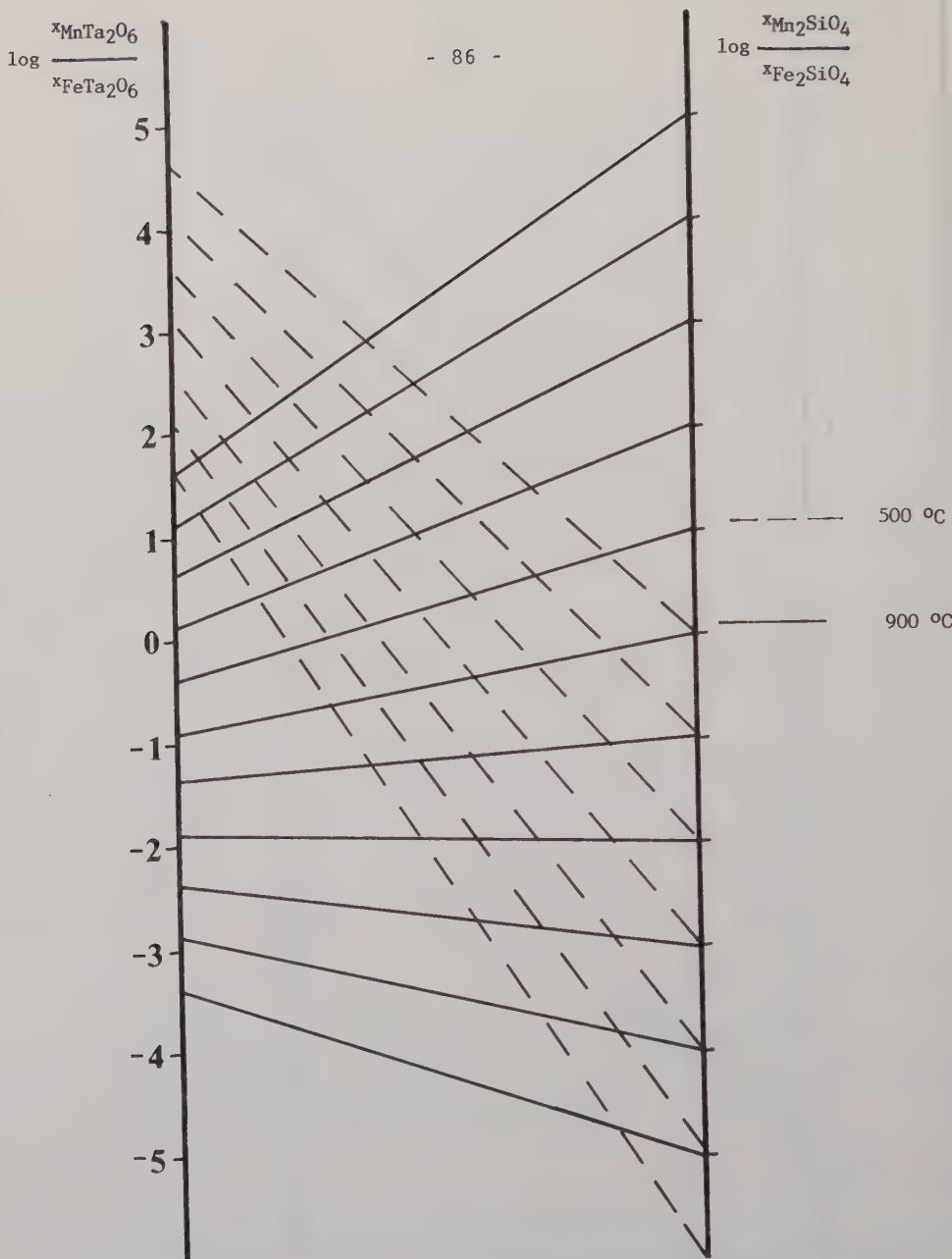


Abb.25. Die aus den molaren freien Standardenthalpien berechneten Koexistenzen von MnTa_2O_6 - FeTa_2O_6 - Mischkristallen mit Olivin - Mischkristallen bei 500 und 900 °C.

(unter Annahme idealer Mischbarkeit in den Festkörpern)

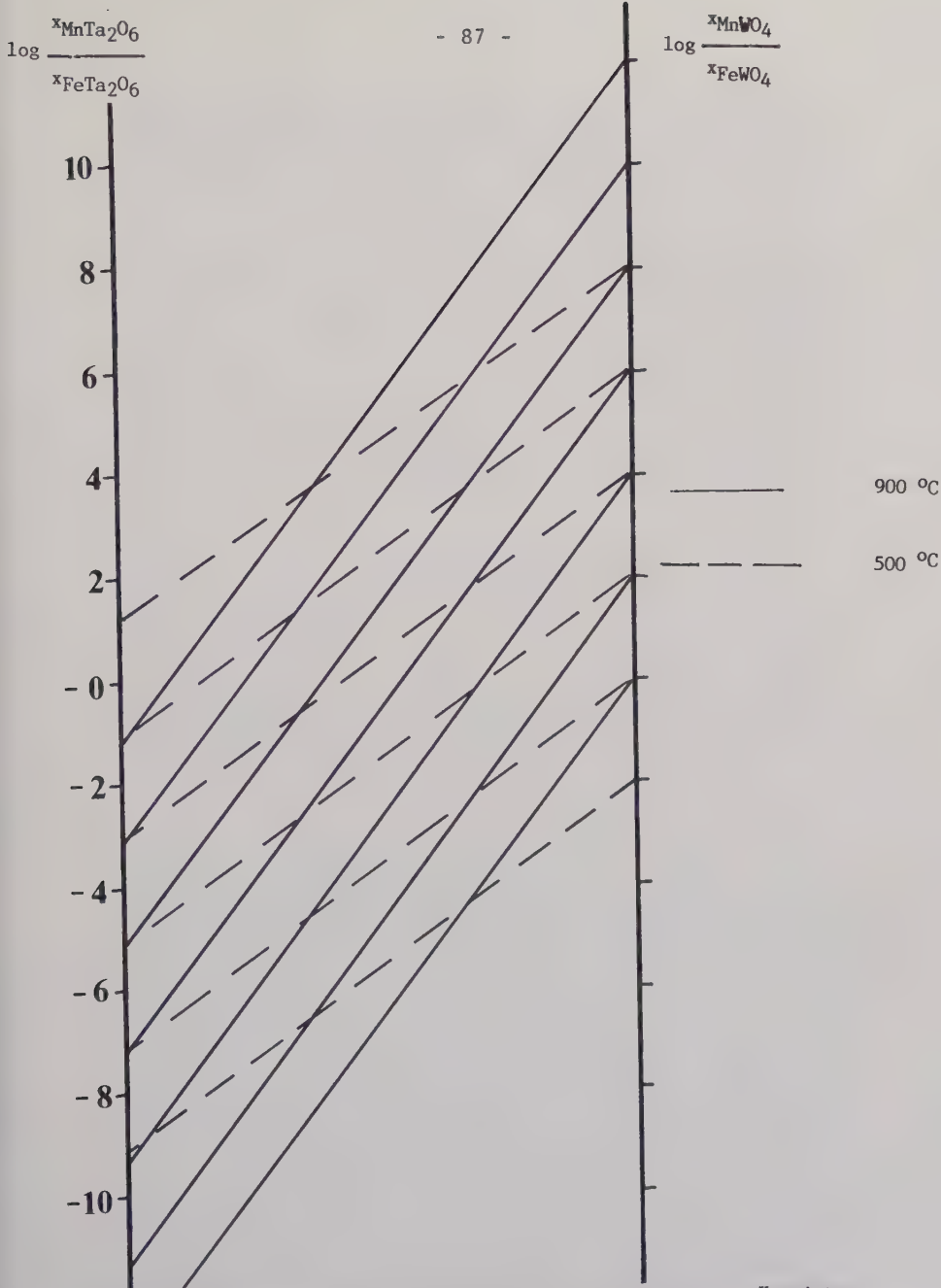
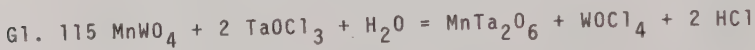


Abb.26. Die aus den molaren freien Standardenthalpien berechneten Koexistenzen von MnTa_2O_6 - FeTa_2O_6 - Mischkristallen mit Wolframit - Mischkristallen bei 500 und 900 °C.

(unter Annahme idealer Mischbarkeit in den Festkörpern).

7. Austauschgleichgewichte zwischen der Phase mit Columbitstruktur und $MnWO_4$

Wolfram wird bei höheren Temperaturen in der Gasphase hauptsächlich durch $WOCl_4$ und WF_6 transportiert (SCHRÖCKE 1986). Aus den entsprechenden Austauschgleichgewichten (Gl. 115 und 125) lassen sich bei geeigneter Vorgabe der Fugazitäten von H_2O und HCl sowie $TaOCl_3$ bzw. HF sowie TaF_5 die Fugazitäten des koexistierenden $WOCl_4$ bzw. WF_6 berechnen.



f_{WOCl_4}	$f_{H_2O} = 10^3 \quad f_{HCl} = 10^3$		
	$f_{TaOCl_3} = 1$	$f_{TaOCl_3} = 10^3$	$f_{TaOCl_3} = 10^{-7}$
900°C	$10^{-15,9}$	$10^{-9,9}$	$10^{-29,9}$
500°C	$10^{-9,5}$	$10^{-3,5}$	$10^{-23,5}$



f_{WF_6}	$f_{H_2O} = 10^3 / f_{HF} = 10^3$		
	$f_{TaF_5} = 1$	$f_{TaF_5} = 10^3$	$f_{TaF_5} = 10^{-7}$
900°C	$10^{-25,5}$	$10^{-19,5}$	$10^{-39,5}$
500°C	$10^{-24,2}$	$10^{-18,2}$	$10^{-38,2}$

f_{TaF_5}	$f_{H_2O} = 10^3 / f_{WF_6} = 10^{-2}$			
	$f_{HF} = 10^3$	$f_{HF} = 10^2$	$f_{HF} = 10^1$	$f_{HF} = 10^0$
900°C	$10^{11,8}$	$10^9,8$	$10^7,8$	$10^5,8$
500°C	$10^{11,1}$	$10^9,1$	$10^7,1$	$10^5,1$

Aus den vorstehenden Daten ergibt sich, daß der Maximalwert für die Fugazität der koexistierenden Wolframverbindungen, der noch eine Bildung von MnTa_2O_6 erlaubt, sehr klein ist. Werden diese Werte überschritten, so bildet sich immer MnWO_4 . Bei Vorgabe von $f_{\text{HF}} = 10^3$ bis 10^0 und $f_{\text{WF}_6} = 10^{-2}$ ergibt sich stets ein außerordentlich kleines Verhältnis für $f_{\text{WF}_6} : f_{\text{TaF}_5}$. Da zu erwarten ist, daß die Fugazitäten der Tantalverbindungen in der Natur nicht größer sind, als die von WF_6 , wird immer MnWO_4 anstatt von MnTa_2O_6 gebildet. Damit gerade noch mit $f_{\text{TaF}_5} = 10^{-7}$ MnTa_2O_6 gebildet werden kann, darf praktisch überhaupt kein Wolfram in der Gasphase vorhanden sein ($f_{\text{WF}_6} = 10^{-39,5}$ bei 900°C aus Gleichung 125).

Für den Fall des Wolframtransports durch WOCl_4 gilt ähnliches ($f_{\text{WOCl}_4} = 10^{-29,9}$ bei 900°C aus Gl. 115).

8. Bildungsreaktionen und Austauschgleichgewichte der Phase mit Korundstruktur $\text{Mn}_{4,515}\text{Ta}_{1,791}\text{O}_9$

Aus den Gleichungen 127 - 136 läßt sich entnehmen, daß sich die Phase mit Korundstruktur immer aus den entsprechenden Oxiden bilden kann. Bei Temperaturabfall bildet sich aus allen Gleichungen mit Ausnahme von Gleichung 135 immer Korund, bei Druckabfall dagegen nur nach den Gleichungen 127, 128, 131 und 132.

Aus den Gleichungen 129, 133, 134, 135, 136 läßt sich feststellen, wie die Bildung der Phase mit Korundstruktur in Konkurrenz zur Phase mit Columbitstruktur vor sich geht. Da die Phase mit Korundstruktur in der Natur

bisher nicht gefunden worden ist, muß man davon ausgehen, daß die aus diesen Gleichungen errechneten Minimum-Gleichgewichtswerte für f_{HCl} und f_{HF} bei vorgegebenem f_{MnCl_2} bzw. f_{MnF_2} in der Natur überschritten worden sind.

Für den Transport von Mangan in Koexistenz mit Mn-Oxiden wurde gefunden (C.I.2)



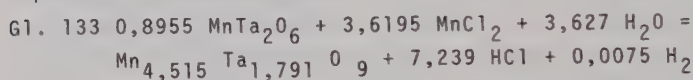
für den Transport von Tantal für jeweils gleiches f_{HCl} und f_{HF} (Kapitel C.I.1)



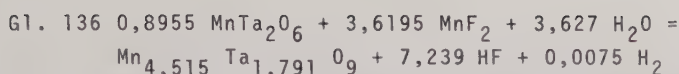
Für die Bildung von MnTa_2O_6 sind allerdings höhere f_{HCl} bzw. f_{HF} anzunehmen, so daß Mn(OH)_2 für den Mangantransport nicht berücksichtigt zu werden braucht (siehe die Diskussion in C.I.2). Bei $f_{\text{HCl}} > f_{\text{HF}}$ (z.B. $f_{\text{HCl}} = 10^2$ und $f_{\text{HF}} = 10^0$) gilt für den Transport von Tantal



Man kann also davon ausgehen, daß der Transport von Mangan und Tantal durch MnCl_2 und TaOCl_3 respektive MnF_2 und TaF_5 (bei höheren HF-Fugazitäten) vor sich geht. Mn(OH)_2 und TaCl_5 brauchen also im folgenden nicht berücksichtigt werden. (Diskussion siehe die Kapitel C.I.1 und C.I.2).



	$f_{\text{H}_2\text{O}} = 10^3$		
f_{HCl}	$f_{\text{MnCl}_2} = 10^2$	$f_{\text{MnCl}_2} = 10^1$	$f_{\text{MnCl}_2} = 10^{-4}$
900°C	$10^{2,86}$	$10^{2,36}$	$10^{-0,14}$
500°C	$10^{3,2}$	$10^{2,7}$	$10^{0,2}$



f_{HF}	$f_{\text{H}_2\text{O}} = 10^3$		
	$f_{\text{MnF}_2} = 10^2$	$f_{\text{MnF}_2} = 10^1$	$f_{\text{MnF}_2} = 10^{-4}$
900°C	$10^{4,37}$	$10^{3,87}$	$10^{1,37}$
500°C	$10^{5,16}$	$10^{4,16}$	$10^{1,66}$

Mit diesen berechneten Werten läßt sich aussagen, welche Werte die Fugazitäten von HF bzw. HCl mindestens gehabt haben müssen, daß sich die Phase mit Columbitstruktur und nicht die Phase mit Korundstruktur bilden konnte. Bei einer Fugazität von MnCl_2 bzw. MnF_2 von 10^1 muß die Fugazität von HCl über 2,36, die von HF über 3,89 gelegen haben, um eine Bildung der Phase mit Columbitstruktur zuzulassen. Aus diesen beiden Gleichungen lassen sich also Mindestwerte von f_{HCl} und f_{HF} für die Diskussion der Bildung von MnTa_2O_6 gewinnen.

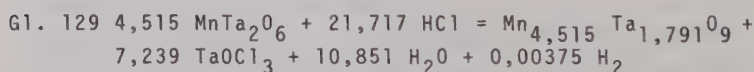
Für eine plausible MnCl_2 -Fugazität von 10^0 folgt dann z.B. $f_{\text{HCl}} = 10^{1,86}$, was sehr gut möglich erscheint und im Einklang mit den Abschätzungen der bei der pegmatischen Bildung herrschenden HCl-Fugazitäten steht.

Die bei Annahme der Tantalkonstanz in beiden Festkörpern aus den Gleichungen 129 bzw. 135 zu errechnenden Maximalfugazitäten von HCl bzw. HF, oberhalb derer keine Bildung der Phase mit Columbitstruktur mehr erfolgt, liegen im gleichen Größenordnungsbereich. Für $f_{\text{TaOCl}_3} = 10^{-4}$, was mit einem daraus resultierenden Fugazitätenverhältnis $f_{\text{H}_2\text{O}}:f_{\text{TaOCl}_3}$ von 10^7 genau an der Plausibilitätsgrenze für eine Lagerstättenbildung liegt (siehe die Einleitung zu C.I) ergibt sich für 900°C ein Wert von $10^{2,35}$ als Obergrenze für f_{HCl} . Damit ergibt sich für die Bildung der Phase mit Columbitstruktur ein f_{HCl} -Intervall von $10^{1,86}$ bis $10^{2,35}$.

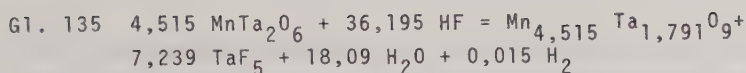
Im Gegensatz zu den HCl-Werten sind die aus Gleichung 136 berechneten Minimal-Fugazitäten von HF so groß, daß es angesichts dieser Werte fraglich erscheint, ob ein Transport von Mangan und Tantal in Form von Fluoriden zur Bildung von MnTa_2O_6 im Normalfall überhaupt möglich ist. Zumindest wird es sich, sollten die oben angegebenen Bedingungen tatsächlich einmal verwirklicht sein, immer um einen Ausnahmefall handeln.

Die auf den Gleichungen 133 und 136 basierenden Werte der Fugazitäten von HF und HCl, die für die Interpretation der Bildungsgleichungen von MnTa_2O_6 verwendet wurden, wurden im Vorgriff auf dieses Kapitel bereits in der Einleitung zu Kapitel C.I. erläutert.

Die Gleichungen 133 und 136 wurden unter der Annahme aufgestellt, daß Tantal nicht in den Gasraum eintritt, daß also der Tantalanteil in den Festkörpern bei Ablau- fen der Reaktion konstant bleibt. Ähnliche Austausch- gleichgewichte lassen sich auch aufstellen in der An- nahme, daß Mangan nicht in den Gasraum eintritt, der Mangananteil in den Festkörpern also konstant bleibt. Die hierzu gehörenden Gleichungen sind die Reaktions- gleichungen 129 und 135. Aus ihnen läßt sich eine Gleichgewichtsfugazität von TaF_5 bzw. TaOCl_3 berechnen, die die Untergrenze der Bildung von MnTa_2O_6 festlegt.



f_{TaOCl_3}	$f_{\text{H}_2\text{O}} = 10^3$		
	$f_{\text{HCl}} = 10^3$	$f_{\text{HCl}} = 10^2$	$f_{\text{HCl}} = 10^1$
900°C	$10^{-2,06}$	$10^{-5,06}$	$10^{-8,06}$
500°C	$10^{-5,3}$	$10^{-8,3}$	$10^{-11,3}$



fTaF ₅	f _{H₂O} = 10 ³		
	f _{HF} = 10 ³	f _{HF} = 10 ²	f _{HF} = 10 ¹
900°C	10 ^{3,5}	10 ^{-1,5}	10 ^{-6,5}
500°C	10 ^{4,3}	10 ^{-0,7}	10 ^{-5,7}

Im Falle des TaOCl₃ sind sie in etwa vergleichbar mit den aus Gleichung 84 errechneten Werten, im Falle des TaF₅ liegen sie etwas über den aus der analogen Gleichung 63 errechneten.

Generell läßt sich aus der Diskussion der beiden Gleichungen entnehmen, daß die Bildung der Phase mit Korundstruktur in einer HCl-reichen fluiden Phase unwahrscheinlich, in einer HF-reichen dagegen möglich ist, da die Fugazitäten des Tantalträgers den Grenzwert für eine Lagerstättenbildung gerade noch überschreiten (TaOCl₃ bei 900°C und f_{HCl}=10³) respektive deutlich darüber liegen (TaF₅ bei 900°C und f_{HF}=10³).

Abhängig von der Zufuhr, das heißt, der Extraktion aus dem Magma, wird sich der Reaktionsablauf zur Bildung von MnTa₂O₆ zwischen den beiden Grenzfällen der Mn-Konstanz (Gleichung 129) und der Ta-Konstanz (Gleichung 133) abspielen.

Damit stehen das Auftreten der Phase mit Columbitstruktur und das Nichtauftreten der Phase mit Korundstruktur in der Natur in Einklang mit den möglichen Zustandsbedingungen der Mineralbildung.

II. DAS NATURVORKOMMEN VON TERNÄREN VERBINDUNGEN AUS DEM SYSTEM Mn-Ta-O

Von den beiden ternären Phasen im System Mn-Ta-O; Phase mit Korundstruktur $\text{Mn}_{4,515}\text{Ta}_{1,791}\text{O}_9$ und Phase mit Columbitstruktur MnTa_2O_6 , - konnte bisher nur letztere als natürliche Bildung beobachtet werden. MnTa_2O_6 tritt dabei in der Regel nicht völlig rein auf, sondern findet sich als der Mangan- und Tantal-reiche Mischkristall der Columbit-Reihe, der mit dem Mineralnamen Manganotantalit belegt wurde (ARZRUNI 1887).

1. Die Mineralien der Columbit-Reihe

Die Columbit-Reihe enthält nach STRUNZ 1970 Mineralien, die sich auf die allgemeine Formel AB_2O_6 zurückführen lassen. Dabei können sein

A: Fe, Mn, Mg

B: Ta, Nb

Daraus ergeben sich folgende in der Natur vorkommenden Mineralien der Columbit-Reihe (nach STRUNZ 1970):

Niobit mit der Formel $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$

Tantalit mit der Formel $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$

Manganoniobit mit der Formel $(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$

Manganotantalit mit der Formel $(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$

Magnesioniobit mit der Formel $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$

Im neueren amerikanischen Schrifttum (FLEISCHER 1987) werden teilweise andere Namen verwendet:

Für Niobit der Name Ferrocolumbit

für Tantalit der Name Ferrotantalit

für Magnesioniobit der Name Magnocolumbit und

für Manganoniobit der Name Manganocolumbit.

Der Name Columbit soll als allgemeiner Name für nicht genauer klassifizierbare Mineralien der Columbit-Reihe

verwendet werden (ähnlich wie von der IMA auch für andere Mischkristallreihen festgelegt, z.B. Apophyllit für unbekannte Glieder der Reihe Fluorapophyllit-Hydroxyapophyllit).

Der orthorhombische Tantalit bzw. Ferrotantalit kann nur mit einem gewissen Niob- und Mangan-Gehalt auftreten, reines oder fast reines FeTa_2O_6 tritt in der Natur nur als tetragonaler Tapiolit auf. Dabei wird neuerdings (LAHTI u.a. 1983) dieser Name nur mehr als Gruppenname analog Columbit (s.o.) verwendet. Die Endglieder heißen Ferrotapiolit und Manganotapiolit.

Neben den formeltragenden Elementen Fe, Mn, Mg, Nb, Ta und O können Columbite aber auch signifikante Gehalte an anderen Elementen aufweisen, so z.B. Ca, Y, Ce, W, Ti, Sn, Zr, sogar U.

Dies wird von SCHRÖCKE 1966 als Mischkristallbildung mit CaNb_2O_6 , $(\text{Y,Ce})(\text{Nb,Ta})\text{O}_4$, FeWO_4 , CeTi_2O_6 , CeO_2 , TiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 und UO_2 gedeutet.

Überschüsse von Eisen werden als Gehalte an FeNbO_4 resp. FeTaO_4 gedeutet, solche an Nb und Ta durch Mischkristallbildung mit $(\text{Nb, Ta})\text{O}_2$.

Von SCHRÖCKE 1966 wurden die Mischbarkeiten im System FeTa_2O_6 - MnTa_2O_6 - FeNb_2O_6 - MnNb_2O_6 mit Festkörperreaktionen unter eigenem Dampfdruck experimentell ermittelt. Dabei ergab sich folgendes Bild (Abb. 27): Während die ternäre Mischungslücke bei 1100°C etwa ein Drittel des Feldes einnimmt, weitet sie sich bei sinkenden Temperaturen stark aus, die Grenzen der Mischungslücke legen sich eng an die Randsysteme an, so daß nach SCHRÖCKE 1966 im Temperaturbereich, in dem die natürliche Bildung der Columbit-Mineralien stattfindet, gegenseitig jeweils kaum mehr als 5 % der jeweils anderen Komponenten als Mischkristallkomponente vorhandensein können und nur noch die Randkomponenten FeNb_2O_6 - MnNb_2O_6 sowie MnNb_2O_6 - MnTa_2O_6 völlig mischbar sind.

Diese experimentellen Ergebnisse widersprechen scheinbar dem Naturbefund:

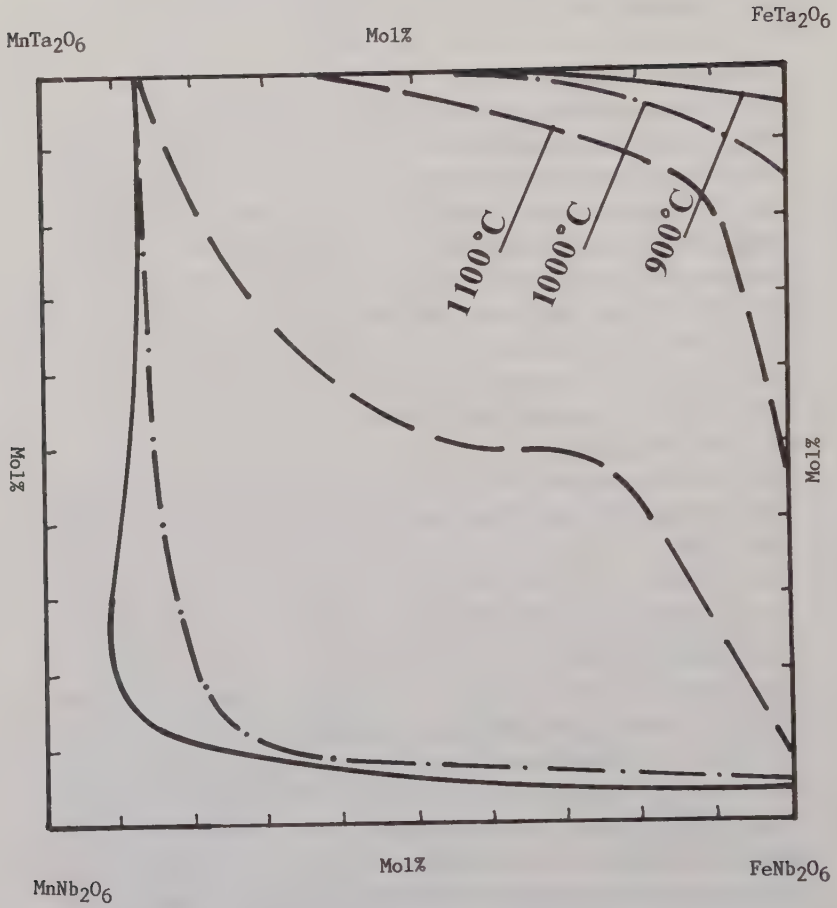


Abb. 27. Die von SCHRÖCKE (1966) ermittelten Koexistenzen im System FeTa_2O_6 - MnTa_2O_6 - FeNb_2O_6 - MnNb_2O_6 in Molprozent bei 900, 1000 und 1100 °C.

Von CERNY & ERCIT 1985 wurde eine große Zahl von Mikrosonden-Analysen mikroskopisch homogener Mineralien der Columbit-Reihe veröffentlicht (siehe Abb. 28). Dabei ergibt sich, daß die Analysenpunkte den größten Teil des Feldes relativ gleichmäßig überdecken. Im besonderen findet sich ein großer Teil der Analysenpunkte innerhalb der experimentell festgestellten Mischungslücke. Dieser Befund bedeutet, daß in der Natur metastabile und instabile Mischkristalle gebildet werden.

2. Transport von Tantal, Mangan und Eisen in der Natur

Wie bereits weiter oben (Einleitung zu Kapitel C.) erläutert, sind die Minerale der Columbitreihe typische Minerale pegmatitischer und pneumatolytischer Bildungen. Das bedeutet, daß sie sich aus fluiden Phasen mehr gasförmiger oder mehr flüssigkeitsähnlicher Beschaffenheit bilden. Der dazu notwendige Transport der beiden Elemente läßt sich aus den unter C.I. 1/2 beschriebenen Gleichungen ableiten.

Nach den in C.I.1 gemachten Berechnungen kann Tantal unter realistischen Bedingungen nur als $TaOCl_3$ oder TaF_5 transportiert werden. TaF_5 kommt allerdings nur bei hohen HF-Fugazitäten ($f_{HF} > 1$ und $f_{HF}:f_{HCl} \geq 1:1$) als Tantalträger in Frage. Für den Transport von Mangan kommen nach den Berechnungen im Kapitel C.I.2 nur $Mn(OH)_2$, $MnCl_2$ und MnF_2 in Frage. Bei den aus Gleichung 133 errechneten Mindestwerten der HCl-Fugazität für die Bildung von $MnTa_2O_6$ an Stelle der Phase mit Korundstruktur kann Mangan nur als $MnCl_2$ transportiert werden. Gleiches gilt unter Berücksichtigung der aus Gleichung 136 berechneten Mindestfugazität von HF für MnF_2 . Dabei kann MnF_2 aber nur dann als Manganträger fungieren, wenn $f_{HF}:f_{HCl}$ mindestens 100:1 beträgt. $Mn(OH)_2$ kommt für den Transport von Mangan nur bei HF-

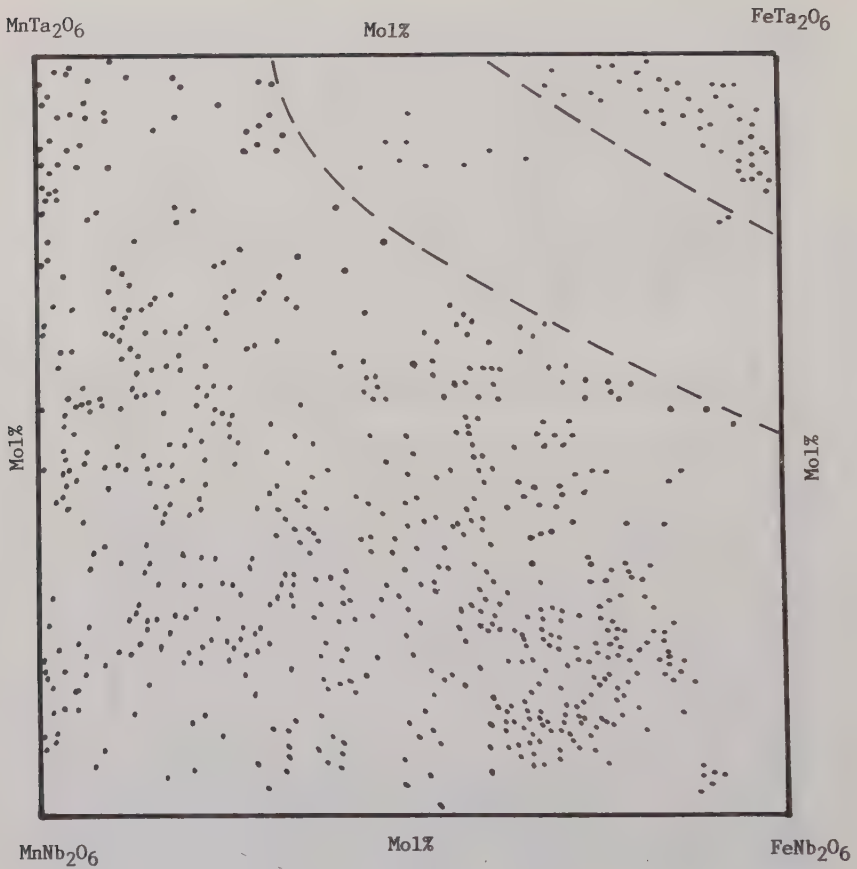


Abb.28. Analysenpunkte (Mikrosondenanalysen) homogener natürlicher Mischkristalle der Zusammensetzung $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$ (nach CERNY & ERCIT, 1985).

und HCl-Fugazitäten in Frage, die deutlich unter den für die Bildung von MnTa_2O_6 nötigen Mindestwerten liegen.

Eisen wird nach C.I.3. in der Regel als FeCl_2 transportiert. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ kommt nur bei sehr kleinen Fugazitäten von HF bzw. HCl in Frage, FeF_2 nur dann, wenn die HF-Fugazität größer ist als die von HCl.

Zusammenfassend läßt sich für den Transport von Tantal, Mangan und Eisen sagen:

Bei hohen HCl-Fugazitäten sind TaOCl_3 , MnCl_2 und FeCl_2 Transportmedien, bei hohen HF-Fugazitäten TaF_5 , MnF_2 und FeF_2 .

In einer sehr HCl- und HF-armen fluiden Phase wäre der Transport von Eisen und Mangan auch als Hydroxid denkbar, Tantal würde dann als TaOCl_3 oder eventuell auch als Hydroxid transportiert, allerdings ist dies wegen der fehlenden thermodynamischen Daten bisher noch nicht rechnerisch faßbar (siehe hierzu die Bemerkungen in C.I.1).

Aus den in Kapitel C.I.4 gemachten Berechnungen und Abschätzungen ergibt sich, daß Tantal und Mangan in Form von $\text{TaOCl}_3/\text{MnCl}_2$ bzw. $\text{TaF}_5/\text{MnF}_2$ in für eine Lagerstättenbildung notwendigen Konzentrationen gemeinsam transportiert werden können, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ und TaOCl_3 bzw. TaF_5 dagegen nicht. $\text{TaOCl}_3/\text{MnCl}_2$ werden sowohl bei Druck- als auch bei Temperaturabnahme als MnTa_2O_6 abgesetzt, $\text{TaF}_5/\text{MnF}_2$ dagegen nur bei Druckabnahme, nicht aber bei Temperaturabnahme.

3. Das natürliche Vorkommen unterschiedlicher MnTa_2O_6 - FeTa_2O_6 - Mischkristalle

a. Naturbefund

Mangan- und Tantal-reiche Mischkristalle der Columbit-Reihe, die als Manganotantalit bezeichnet werden, treten nach CERNY u.a. 1986 besonders in den am stärksten fraktionierten Teilen der Pegmatite auf, die nach dem geologischen Befund wohl auch bei den verhältnismäßig tiefsten Temperaturen gebildet worden sind. Dabei zeigen die Pegmatite, beziehungsweise Partien, in denen Manganotantalit vorkommt, eine deutliche Anreicherung von Lithium und Fluor (z.B. Vorkommen von Lithium-reichem Muskovit oder Lepidolith).

Ein typisches Beispiel für das Vorkommen von Manganotantalit beziehungsweise der Mischkristalle FeTa_2O_6 - MnTa_2O_6 ist der Greer Lake Pegmatit-Granit, Manitoba, Kanada, der von CERNY u.a. 1986 untersucht wurde. Dabei handelt es sich nach den Autoren um einen sogenannten "pegmatitischen Granit" der nach seinem Fraktionierungsgrad folgendermaßen aufgeteilt wird:

1. der relativ wenig fraktionierte, geochemisch primitive Hauptteil (GRN),
2. ein stärker fraktionierter Teil im Südosten (GRS)
3. hoch fraktionierte Pegmatit-Körper im Zusammenhang mit GRS (AC 2, AC 3, SF).

Innerhalb dieser verschiedenen pegmatischen Einheiten konnten deutliche Unterschiede in der Zusammensetzung der vorkommenden Glieder der Columbit-Reihe festgestellt werden, wie die folgende Analysentabelle aus CERNY u.a. 1986 zeigt:

	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	TiO ₂	SnO ₂	Al ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	MnO	FeO	CaO	Total
GRHT	15.5	63.0	0.4	0.05	-	0.1	7.8	12.2	0.06	99.11
GR30A1	20.7	59.2	0.8	-	0.03	-	2.3	16.6	0.05	99.68
GR2MNA	40.8	41.7	0.3	0.4	-	-	7.8	10.1	-	101.1
GR22A2	51.0	32.0	0.3	0.3	-	-	5.4	11.5	-	100.5
SF22	37.9	40.8	0.2	4.6	-	-	15.4	1.5	-	100.4
SFTM	62.9	20.4	0.02	0.7	-	-	15.6	0.05	0.3	99.97
AC1AL	57.2	23.9	0.9	0.5	-	0.1	4.7	11.2	0.04	98.64
AC31D	67.6	15.9	0.2	0.1	-	-	13.1	1.9	0.04	98.94
AC32B	77.5	7.8	0.1	0.4	-	-	14.2	0.2	-	100.2

Werden diese Analysen in das MnTa₂O₆-FeTa₂O₆-MnNb₂O₆-FeNb₂O₆-Quadrat eingetragen so zeigt sich eine deutliche Tendenz zur Bildung von Manganotantalit beziehungsweise Mangonatantalit-reichen Mischkristallen mit zunehmender Fraktionierung (siehe Abbildung 29). Diese Trends zur Zunahme von Mangan und Tantal in den Gliedern der Columbit-Reihe im Laufe der pegmatitischen Fraktionierung ist nicht auf die Greer Lake Pegmatite beschränkt. Dieses Phänomen tritt als immer wiederkehrender deutlich erkennbarer Fraktionierungstrend in vielen Pegmatiten auf. Dies zeigen auch die von CERNY u.a. 1986 veröffentlichten Darstellungen der Fraktionierungstrends anderer Pegmatite (Abbildung 31).

b. Die Fe-Mn-Fraktionierung bei der Bildung von Manganotantalit

Eisen ist ein geochemisch viel häufigeres Element als Mangan. Nach SCHRÖCKE und WEINER 1981 beträgt die Häufigkeit von Mangan in der kontinentalen Erdkruste 950 ppm, die von Eisen dagegen 56300 ppm, Eisen ist also gut fünfzigmal so häufig in der kontinentalen

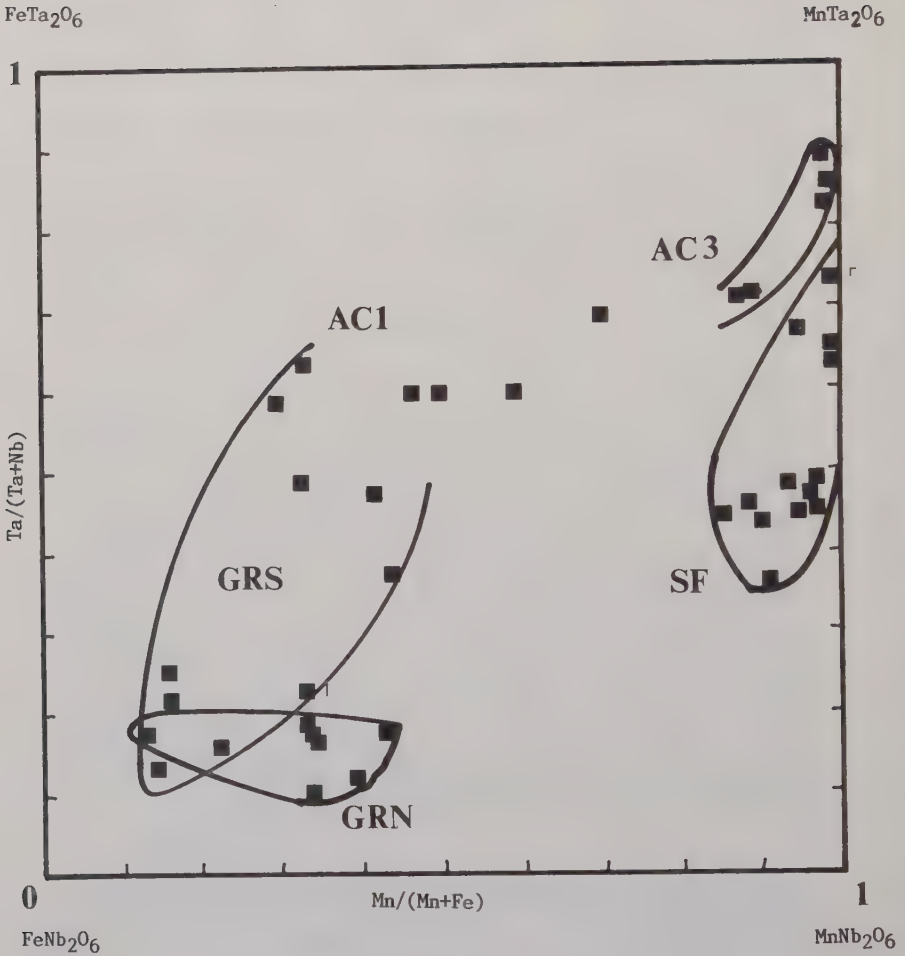


Abb.29. Zusammensetzung von Columbit-Tantalit aus dem pegmatitischen Granit vom Greer Lake, Manitoba, Kanada (umgezeichnet nach CERNY et al., 1986). Bedeutung der Abkürzungen siehe Text Seite 100.

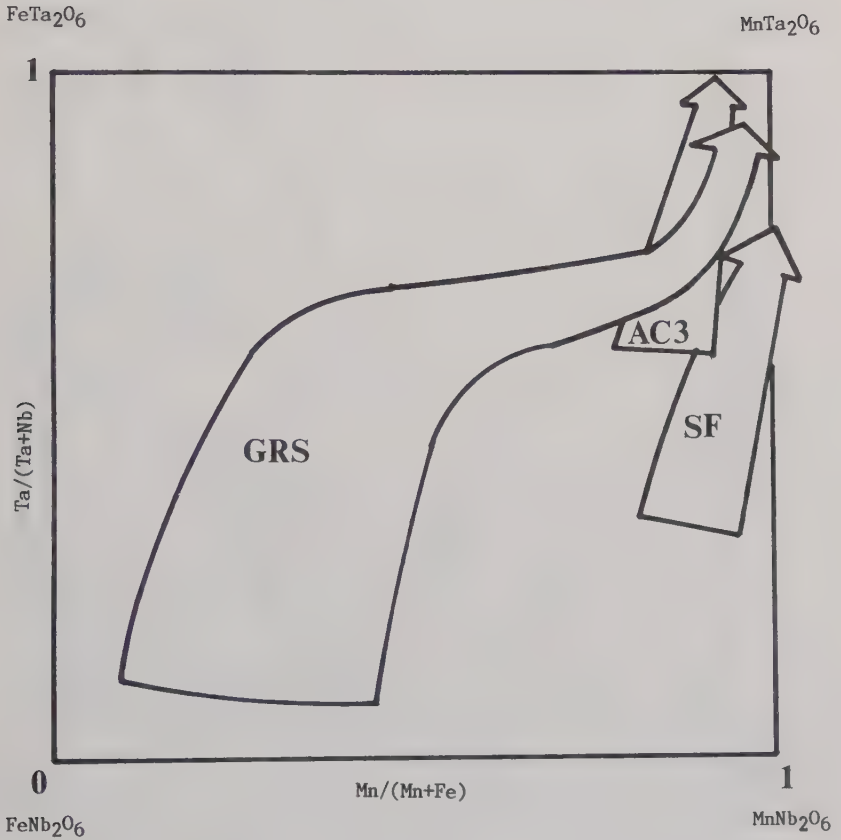


Abb.30. Fraktionierungstrends von Columbit - Tantalit in verschiedenen stark fraktionierten Teilen des pegmatitischen Granits vom Greer Lake, Manitoba, Kanada (umgezeichnet nach CERNY et al., 1986). Bedeutung der Abkürzungen siehe Text Seite 100).

FeTa_2O_6

MnTa_2O_6

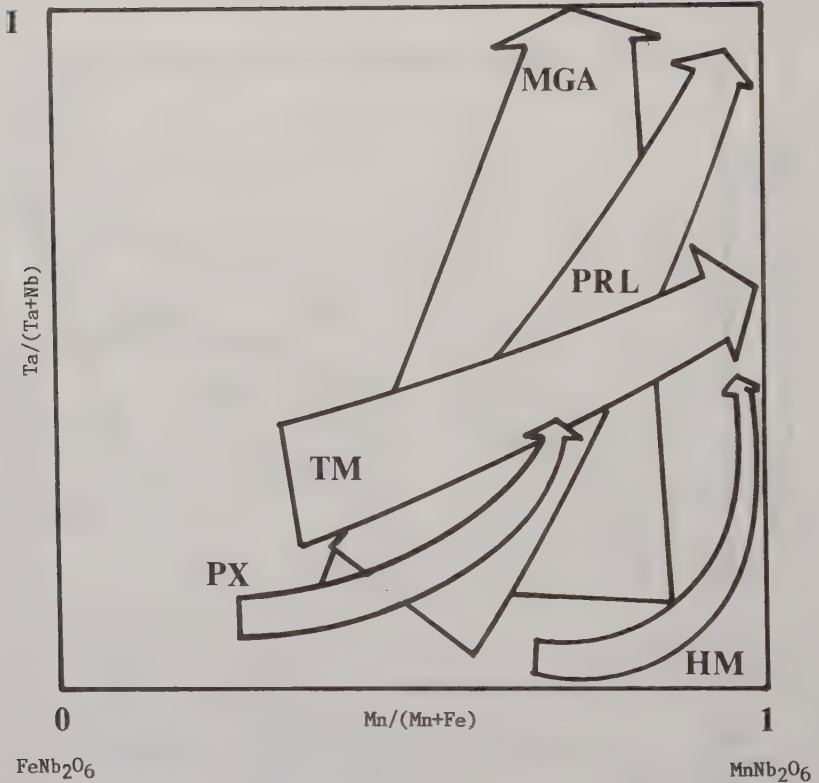


Abb.31. Fraktionierungstrends von Columbit - Tantalit in verschiedenen Pegmatitgebieten (nach CERNY et al., 1986, umgezeichnet).

PX = Plex Pegmatit, Baffin-Insel, Kanada

TM = Tin Mountain Pegmatit, Black Hills, USA

PRL = Peerless Pegmatit, Black Hills, USA

HM = Himalaya Pegmatit, Kalifornien, USA

MGA = Pegmatitfeld im mongolischen Altai

Erdkruste vorhanden als Mangan.

Damit sich in einer Mischkristallreihe wie FeTa_2O_6 - MnTa_2O_6 Mangan-reiche Mischkristallglieder bilden können, ist also eine deutliche Anreicherung von Mangan gegenüber Eisen im Vergleich zum Durchschnitt der kontinentalen Erdkruste nötig. Dies gilt primär nicht nur für das Vorkommen der Mineralien der Columbit-Reihe, es ist gleichermaßen gültig für viele andere Vorkommen von Mangan-reichen Gliedern einer Mischungsreihe zwischen Mangan-reicher und Eisen-reicher Verbindung. Ohne einen irgendwie gearteten Anreicherungsmechanismus wäre das Vorkommen vieler Manganminerale nicht erklärlich, da es aus geochemischer Sicht wohl nicht möglich ist, für sie einen Eisen-freien beziehungsweise Eisen-armen Bildungsraum zu fordern. Das bezieht sich natürlich nur auf die Bildung von Mineralien aus primären fluiden Phasen, nicht dagegen auf die Bildung aus primär bereits Mangan-reichen Mineralphasen wie z.B. bei der Verwitterung von Mangan-reichen Mineralien in der Oxidationszone. Bisher ist ein allgemein anwendbarer Anreicherungsmechanismus für Mangan nicht gefunden worden. CERNY u.a. 1986 schreiben hierzu: "The fractionation of Fe/Mn is not well understood".

Von einigen Autoren (SHAW 1968, BAILEY 1977) wird angenommen, daß Mangan bevorzugt Komplexe mit Fluor bildet und auf diese Weise von Eisen getrennt und dann erst später als das Eisen abgesetzt wird.

Diese Möglichkeit der Trennung von Eisen und Mangan und der relativen Anreicherung von Mangan bedingt aber, daß diese Anreicherung nicht auf einer kurzen Wegstrecke der Migration der fluiden Phasen, sondern nur großräumig geschehen sein kann. Dem widersprechen aber Feststellungen, die CERNY u.a. 1986 an den Mineralien der Columbit-Reihe im Bereich des AC 3 Pegmatits am Greer Lake (siehe weiter oben) gemacht haben: Innerhalb einer Distanz von nur 5 Metern steigt das $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Fe})$ -

Verhältnis von 0,3 bis zu 1,0 an. Das heißt, daß sich auf eine kleine Distanz von nur fünf Metern das Eisen-Mangan-Verhältnis fast völlig umkehrt. Ähnliche Beobachtungen können auch in vielen anderen Pegmatitvorkommen gemacht werden. Dies ist wohl durch eine Komplexierung des Mangans mit Fluor, Trennung vom Eisen und zeitlich späteren Absatz des Mangans nicht durchführbar.

Aus Gleichung 39 ergibt sich, daß Mangan erst ab einem Fugazitätenverhältnis $f_{\text{HF}} : f_{\text{HCl}}$ von 100:1 als MnF_2 transportiert werden kann, Eisen dagegen schon ab einem Fugazitätsverhältnis $f_{\text{HF}} : f_{\text{HCl}}$ von 10:1 als FeF_2 . Das bedeutet, daß ein Fugazitätsbereich, in dem Mangan als Fluorid, Eisen dagegen nicht als solches transportiert wird, wie von SHAW 1968 und BAILEY 1977 postuliert wird, nicht existiert.

Auch CERNY u.a. 1986 gehen davon aus, daß die Mn/Fe-Fraktionierung durch die hohen Fluorgehalte gesteuert wird, die charakteristisch sind für die Spätphasen der Pegmatite, in denen die Bildung von Manganotantalit in der Regel stattfindet. Dem widersprechen allerdings die oben angegebenen Gleichgewichte, die, wenn überhaupt, eine Anreicherung des Eisens und nicht des Mangans präjudizieren würden.

In vielen Fällen binärer Mischkristall-Reihen werden die Paragenesen-abhängigen Zusammensetzungen der Mischkristalle durch die Temperatur-abhängigen Koexistenzen Lösung-Kristalle beziehungsweise Gas-Kristalle gesteuert. Beispiele hierfür sind die Koexistenzen von Magnesium- und Eisenchlorid-Lösungen mit FeCO_3 - MgCO_3 -Mischkristallen (JOHANNES 1969) oder die Koexistenzen von Wolframit-Mischkristallen mit wässrigen Fe^{2+} und Mn^{2+} -haltigen Lösungen (CHERNYSHEV und IVANOVA 1969).

Diese Gleichgewichte wurden jeweils experimentell ermittelt. Um festzustellen, ob es ähnliche Zusammenhänge zwischen Gasphase und Mischkristallen auch im Falle der FeTa_2O_6 - MnTa_2O_6 -Mischkristalle gibt, und ob diese

vielleicht dazu herangezogen werden können, die in der Natur beobachteten Fraktionierungstrends zu interpretieren, sollen im folgenden die entsprechenden Koexistenzen unter Verwendung der im Rahmen dieser Arbeit experimentell ermittelten Daten der molaren freien Standardenthalpie - erstmals auf rechnerischem Weg - ermittelt werden. Dabei wurden mittels der errechneten Werte von $\log k_p$ für die Gleichung 108:



bei vorgegebenem Verhältnis $\text{FeCl}_2/\text{MnCl}_2$ das von $\text{FeTa}_2\text{O}_6/\text{MnTa}_2\text{O}_6$ der koexistierenden Mischkristalle unter der Voraussetzung idealer Mischbarkeit beider Mischphasen berechnet.

Der Einfluß der Mischungslücke auf die Anwendbarkeit dieser Modellberechnungen wird im Anschluß an dieses Kapitel ausführlich diskutiert (C.II.3.c).

Dabei ergaben sich die in den Abbildungen 32-33a graphisch niedergelegten Ergebnisse, die im folgenden diskutiert werden sollen.

1000°C

Bei 1000°C bilden sich aus einer Eisen- und Manganhaltigen fluiden Phase FeTa_2O_6 - MnTa_2O_6 -Mischkristalle (im folgenden kurz Mischkristalle genannt), die deutlich Eisen-reicher als die Ausgangsphase sind. Das bedeutet, daß selbst aus einer hoch Mangan-haltigen fluiden Phase mit einem Mangan/Eisen-Verhältnis von 8:2 ein Mischkristall auskristallisiert, der weniger als 50 Mol % MnTa_2O_6 aufweist. Es findet also bei der Mischkristallbildung bei 1000°C eine Erniedrigung des Mangan/Eisen-Verhältnisses zu Gunsten Eisen-reicherer Mischkristalle statt, die Bildung von reinem oder nahezu reinem MnTa_2O_6 wäre nur aus einer Ausgangsphase mit praktisch hundertprozentigem Mangangehalt möglich. Dies ist aber geochemisch sehr unwahrscheinlich.

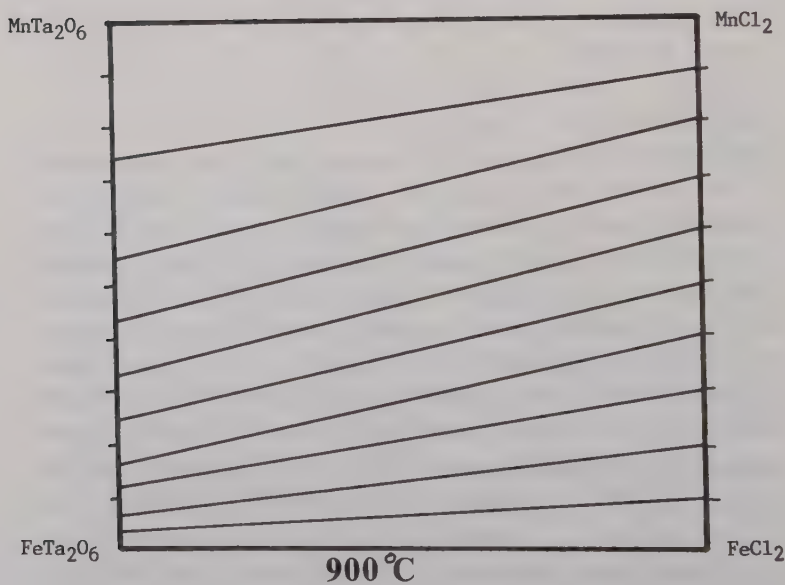
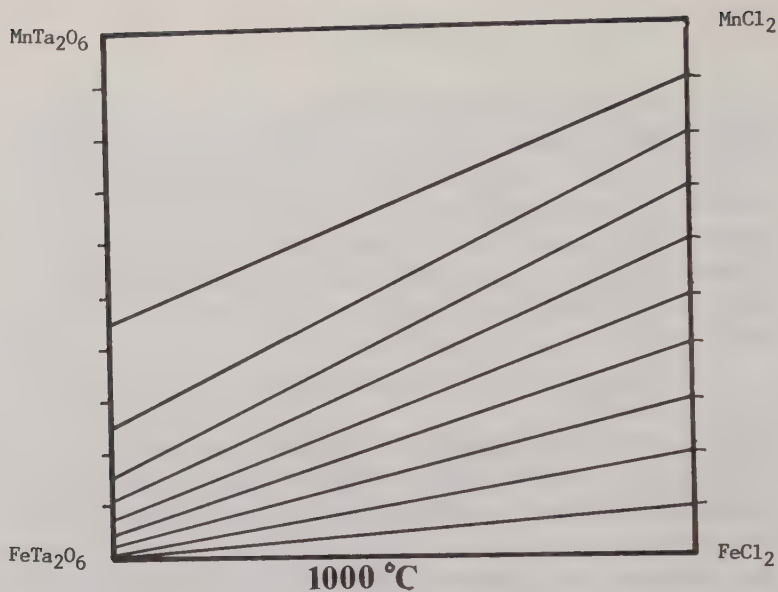


Abb.32. Aus den molaren freien Standardenthalpien berechnete Koexistenzen von MnTa_2O_6 - FeTa_2O_6 - Mischkristallen mit MnCl_2 - FeCl_2 - Mischphasen unter der Annahme idealer Mischbarkeit.

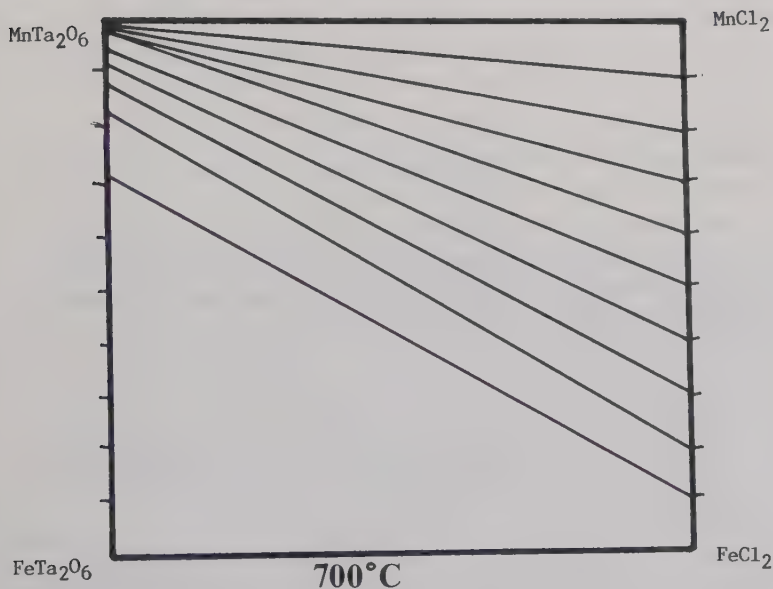
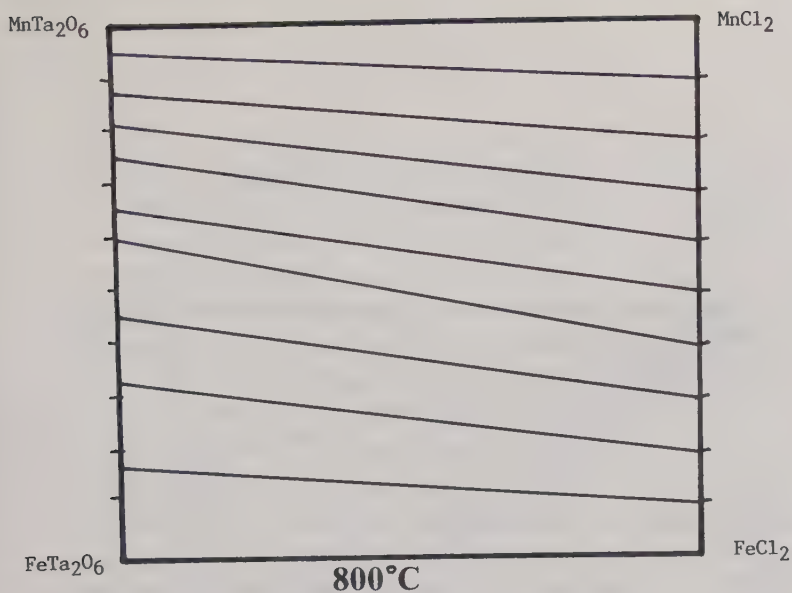


Abb.33. Aus den molaren freien Standardenthalpien berechnete Koexistenzen von MnTa₂O₆ - FeTa₂O₆ - Mischkristallen mit MnCl₂ - FeCl₂ - Mischphasen unter der Annahme idealer Mischbarkeit.

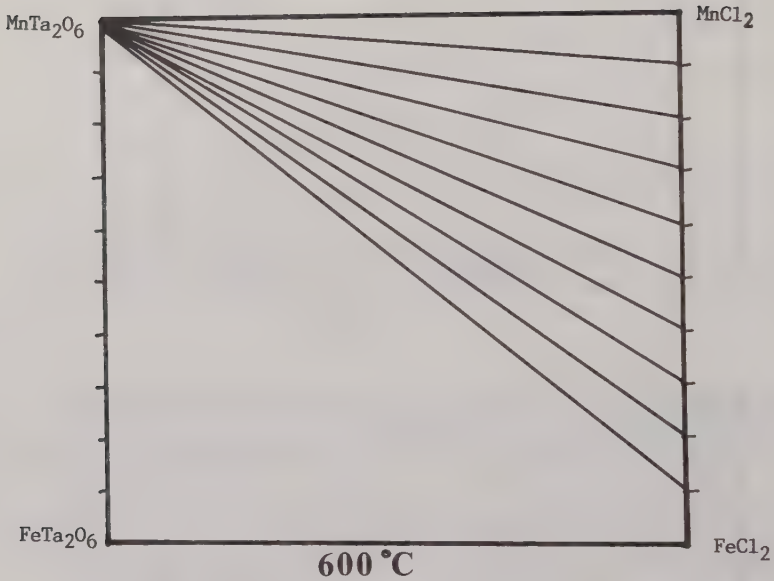


Abb.33 a. Aus den molaren freien Standardenthalpien berechnete Koexistenzen von MnTa_2O_6 - FeTa_2O_6 - Mischkristallen mit MnCl_2 - FeCl_2 - Mischphasen unter der Annahme idealer Mischbarkeit.

900°C

Bei 900°C zeigt sich eine weitgehend ähnliche Situation wie bei 1000°C, allerdings wird deutlich, daß sich die Konoden abflachen, die Verschiebung des Mangan/Eisen-Verhältnisses der Mischkristalle gegenüber dem in der fluiden Phase zu Gunsten des Eisens ist nicht mehr so stark. Allerdings würde auch bei 900°C für die Kristallisation von MnTa_2O_6 immer noch eine nahezu hundertprozentig Mangan-haltige Ausgangsphase benötigt.

800°C

Bei 800°C hat sich die Steigung der Konoden bereits umgekehrt. Mit einer Ausgangsphase bestimmter Zusammensetzung stehen jetzt bereits Mischkristalle im Gleichgewicht, die deutlich mehr Mangan enthalten, als dem Verhältnis in der Ausgangsphase entspricht. Für die Bildung von MnTa_2O_6 können jetzt bereits fluide Phasen mit einem gewissen, wenn auch noch sehr geringen Eisengehalt in Betracht gezogen werden.

700°C

Die Umkehrung der Verhältnisse, die sich bei 800°C bereits angedeutet hat, hat bei 700°C bereits dramatisch zugenommen. Bereits aus einer Ausgangsphase mit einem Mangan/Eisen-Verhältnis von 2:8 können Mischkristalle mit einem Mangan/Eisen-Verhältnis 8,5:1,5 kristallisieren. Dies bedeutet eine komplette Umkehrung des Verhältnisses, das durch die Ausgangsphase vorgegeben ist. Manganreiche Mischkristalle können also bei 700°C durchaus aus Eisen-reichen Ausgangsphasen gebildet werden.

600°C

Bei 600°C hat sich der bei den höheren Temperaturen bereits erkennbare Trend insoweit gefestigt, als bei

dieser Temperatur Eisen-reiche Mischkristalle nur mehr gebildet werden können, wenn die Ausgangsphase ein Mangan/Eisen-Verhältnis aufweist, das weit unter 1:10 liegt. Selbst aus einer Ausgangsphase mit einem Mangan-Eisen-Verhältnis von 1:10 bildet sich noch das nahezu reine Mangan-Endglied der Mischungsreihe.

Legt man diese Modellberechnungen bei der Betrachtung der natürlichen Bildung Mangan-reicher Mischkristalle der Mischkristallreihe MnTa_2O_6 - FeTa_2O_6 zu Grunde, so ergibt sich daraus deutlich, daß die Forderung einer Voranreicherung des Mangans gegenüber dem Eisen, durch welchen Anreicherungsmechanismus auch immer, wie sie von den verschiedenen Autoren, letztmalig von CERNY u.a. 1986 gestellt wurde, überhaupt nicht nötig ist. Bereits bei einer - im Zuge der Extraktion aus dem Magma durchaus nicht ungewöhnlichen - geringfügigen Anreicherung des Mangans gegenüber dem Durchschnitt der kontinentalen Kruste (Eisen:Mangan etwa 50:1) läßt sich zwanglos eine Bildung Mangan-reicher Mischkristalle zumindest unterhalb von 800°C annehmen. Diese Temperaturen liegen vollinnerhalb des Bereichs der für die Bildung von Mineralien der Columbit-Reihe angenommen wird.

Selbst für das Verhältnis Eisen:Mangan wie 50:1 in der fluiden Phase, was dem durchschnittlichen Verhältnis der beiden Elemente in der kontinentalen Kruste entspricht, ergibt sich bereits bei 700°C ein Mangan/Eisen-Verhältnis der koexistierenden Mischkristalle von 3:7, bei 600°C sogar von 9:1. Geht man also von einer Bildungstemperatur von etwa 600°C aus, die im Endstadium der Bildung eines stark fraktionierten Pegmatits sehr wohl erreicht werden kann, so wäre nicht einmal mehr eine Anreicherung des Mangans im Verhältnis zum Eisen gegenüber dem Durchschnitt der kontinentalen Kruste nötig, um zwanglos die Bildung von Mangan-reichen Mischkristallen der Mischkristallreihe MnTa_2O_6 -

FeTa_2O_6 zu erklären. Dies alles natürlich unter der Annahme, daß diese Berechnungen, die unter der Annahme einer idealen Mischbarkeit durchgeführt wurde, zumindest qualitativ auch auf den realen Fall mit Mischungslücke anwendbar sind (Diskussion dieses Problems siehe Seite 117). Generell läßt sich also sagen, daß sich aus einer fluiden Phase mit konstantem Fugazitätsverhältnis von MnCl_2 zu FeCl_2 bei hohen Temperaturen FeTa_2O_6 -reiche Mischkristalle, bei tieferen Temperaturen dagegen MnTa_2O_6 -reiche Mischkristalle bilden. Besonders deutlich zeigt sich das in der logarithmischen Darstellung Abb. 34.

Von CERNY u.a. 1986 wird mehrfach auf die Anreicherung von Fluor in den Bildungsbereichen der Mangan-reichen Glieder der Mischungsreihe hingewiesen. Die Autoren zogen daraus den Schluß, daß Mangan als Fluorid oder Fluorokomplex transportiert würde und daß dieser Transport-Mechanismus auch für die Anreicherung des Mangans gegenüber dem Eisen verantwortlich wäre. Daß letzteres nicht zutrifft, wurde bereits weiter oben (Seite 150) erläutert, der Transport des Mangans als MnF_2 ist aber, ebenso wie der des Eisens als FeF_2 bei höheren HF-Partialdrücken, wie sie in normalen Granitschmelzen zwar ungewöhnlich sind, dagegen aber gerade in den mit Tantal-Lagerstätten verknüpften Apo-Graniten und Pegmatiten sehr wohl realisierbar sind, durchaus möglich. Aus diesen Gründen wurden analoge Gleichungen auch für die Koexistenzen von Fluorverbindungen mit MnTa_2O_6 - FeTa_2O_6 -Mischkristallen berechnet. (Gl. 102)

Die sich hieraus ergebenden Gleichgewichte von FeF_2 / MnF_2 -Gemischen und MnTa_2O_6 - FeTa_2O_6 -Mischkristallen sind in Abbildung 35 logarithmisch für 500°C und 900°C dargestellt.

Dabei zeigt sich deutlich, daß beim Transport von Mangan und Eisen in Form von Fluoriden sich die bereits

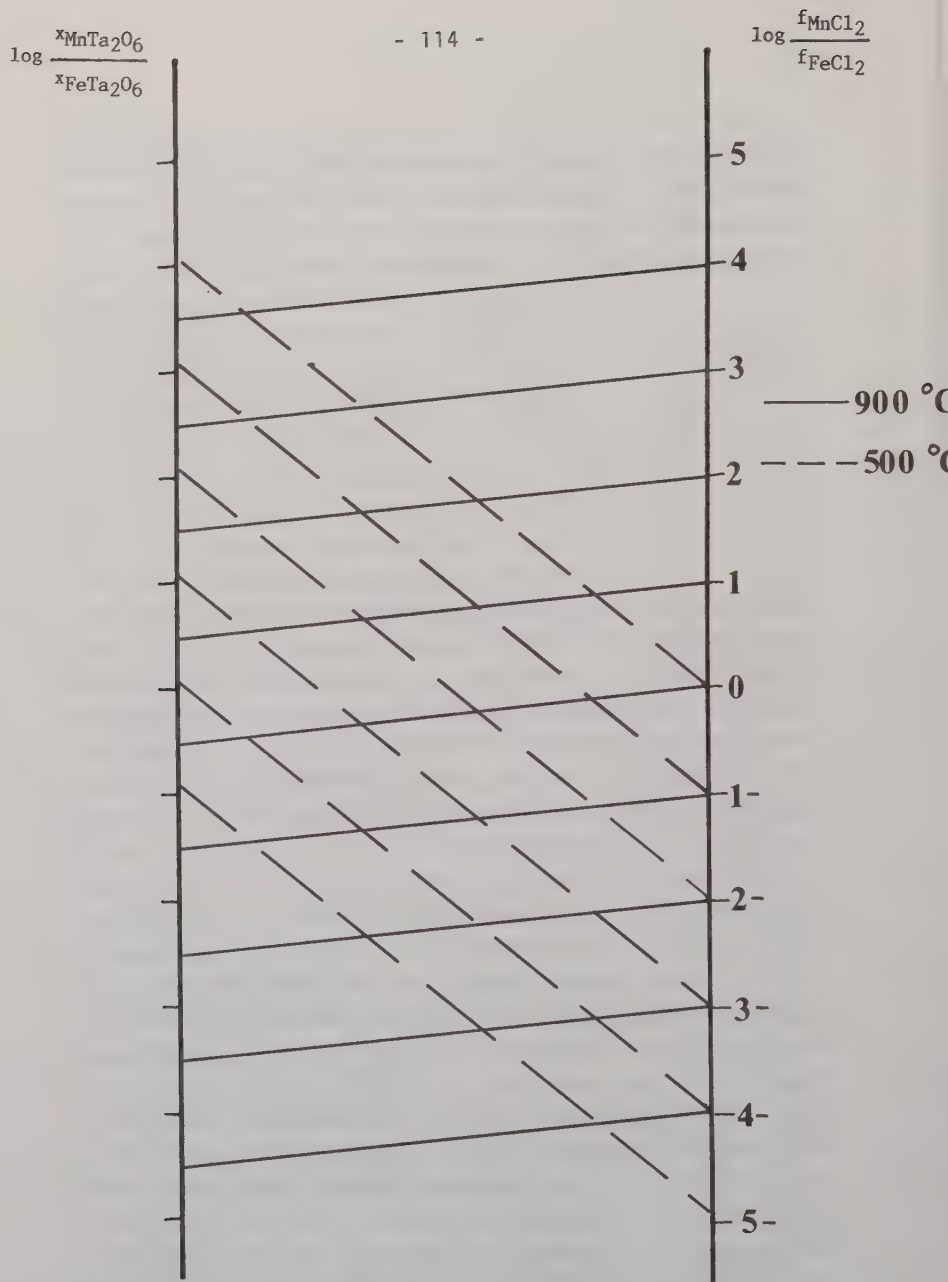


Abb.34. Die aus den molaren freien Standardenthalpien berechneten Koexistenzen von MnTa_2O_6 - FeTa_2O_6 - Mischkristallen mit MnCl_2 - FeCl_2 - Mischphasen (unter Annahme idealer Mischbarkeit in den Festkörpern).

bei den Gleichgewichten mit Chloriden festgestellten Tendenzen verstärken. Bereits bei 900°C entspricht einem Ausgangs-Fugazitätsverhältnis $f_{\text{MnF}_2} : f_{\text{FeF}_2}$ von 1:1 ein koexistierender Mischkristall mit einem Verhältnis $\text{Mn} : \text{Fe}$ von nahezu $10^2:1$. Bei Annahme des Transports der Metalle als Chloride würde diese Situation erst bei sehr viel tieferen Temperaturen (etwa 700°C) eintreten. Hieraus ergibt sich der Schluß, daß der koexistierende Mischkristall (gleiches Mn-Fe-Verhältnis in der fluiden Phase vorausgesetzt) bei hohen HF-Fugazitäten und Transport von Mn und Fe als Fluoride sehr viel Mangan-reicher ist, als bei hohen HCl-Fugazitäten (und niedrigeren HF-Fugazitäten) und Transport von Mn und Fe als Chloride. Insofern hat Fluor durchaus einen positiven Einfluß auf den Mangan-Gehalt eines sich bei einer bestimmten Temperatur bildenden Mischkristalls der Mischkristallreihe, wie dies von CERNY u.a. 1986 - allerdings mit einer ganz anderen Begründung - postuliert wurde. Dazu ist keine Komplexierung des Mangans in Fluorokomplexen mit Anreicherung des Mangans gegenüber dem Eisen auf dem Transportweg nötig (dies ist ja auch, wie bereits oben gezeigt, vom thermodynamischen Standpunkt her unwahrscheinlich), sondern die Bildung manganreicher Mischkristalle bei eisenreicherer Ausgangs-Zusammensetzung ist bereits durch die errechneten Gleichgewichte von Gasgemischen mit koexistierenden Mischkristallen zwanglos erklärbar. Dies ist bereits bei niedrigen Fluorgehalten und Transport der Metalle in Form von Chloriden möglich und wird durch hohe Fluorgehalte noch begünstigt.

$\text{Mn}(\text{OH})_2$ und $\text{Fe}(\text{OH})_2$ kommen für den Transport von Mn und Fe zur Bildung von MnTa_2O_6 -Mischkristallen nicht in Frage (Kapitel C.I.2 und C.I.3).

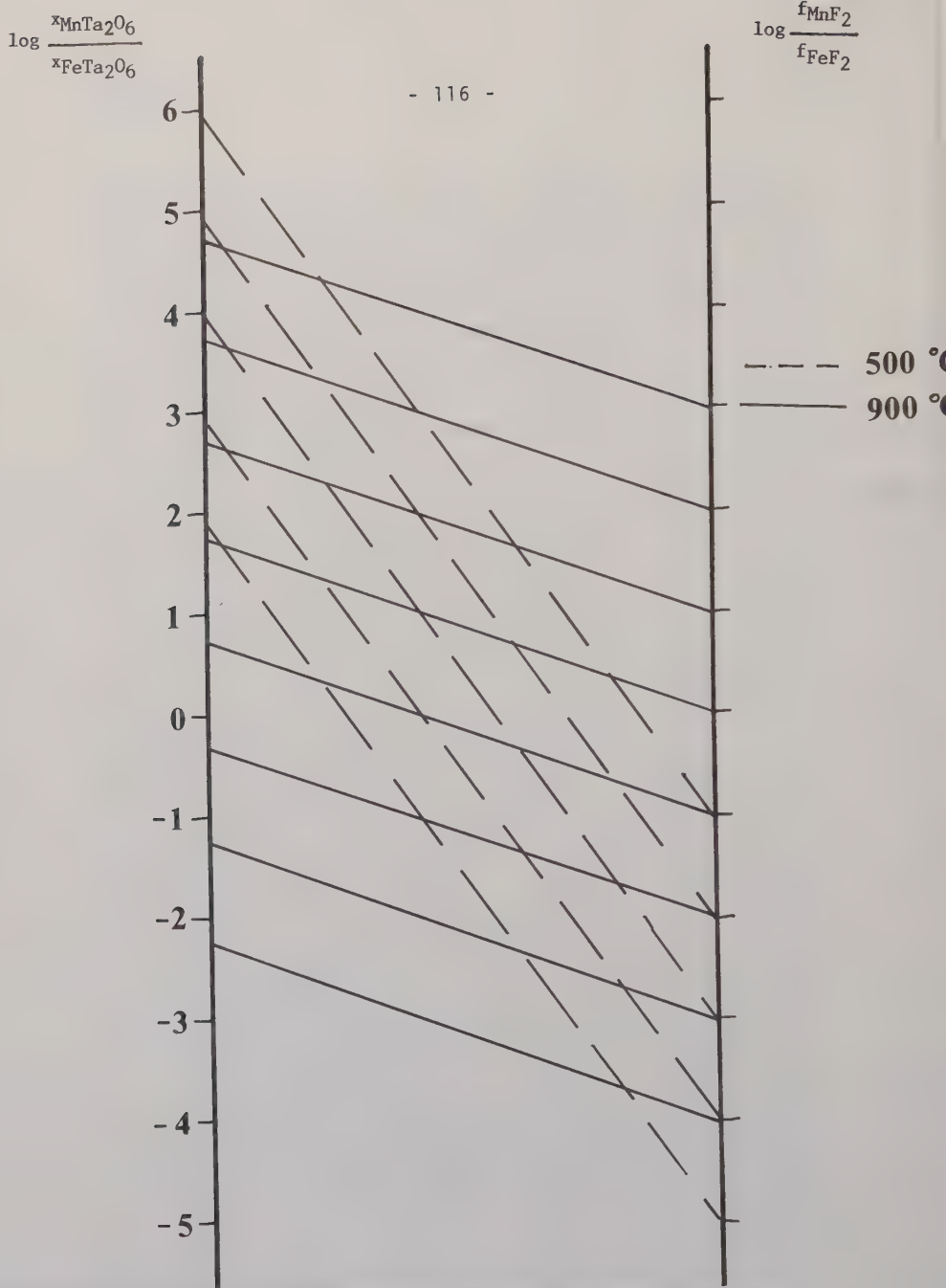


Abb.35. Die aus den molaren freien Standardenthalpien berechneten Koexistenz von MnTa_2O_6 - FeTa_2O_6 - Mischkristallen mit MnF_2 - FeF_2 - Mischphasen bei 500 und 900 °C (unter Annahme idealer Mischbarkeit in den Festkörpern).

c. Anwendbarkeit der Modellrechnungen auf Verhältnisse der realen Mischkristall-Reihe

Alle obigen Modellrechnungen wurden unter der Annahme idealer Mischbarkeiten in der Mischkristall-Reihe MnTa_2O_6 - FeTa_2O_6 gemacht. Dies ist nun allerdings in realiter nicht der Fall. Im System MnTa_2O_6 existiert nach TURNOK 1966b und SCHRÖCKE 1966 eine stark asymmetrische Mischungslücke, die allerdings nur relativ unvollständig bekannt ist. (Abbildung 36)

Aus diesem Grunde kann das Modell idealer Mischbarkeit bei thermodynamischen Berechnungen in dieser Mischkristallreihe prinzipiell nicht angewandt werden. Das einzige Mischungsmodell, das die Einbeziehung einer Mischungslücke erlaubt, ist das der regulären Lösung, das häufig als Mischungsmodell für die Behandlung kristalliner Mischphasen in Mineralien herangezogen wird (HELGESON 1967 und 1970, LEBKÜCHNER-NEUGEBAUER 1984).

Der Fall der regulären Lösung wurde von LEBKÜCHNER-NEUGEBAUER 1984 ausführlich theoretisch diskutiert, so daß hier nur kurz auf die grundlegenden Punkte eingegangen werden soll.

Für eine ideale Mischung lautet die Gleichung für die freie Enthalpie des idealen Mischkristalls

$$G_{\text{ideal}} = x_1 G_1^\circ + x_2 G_2^\circ + \Delta G_i$$

Dabei gilt für die freie Mischungsenthalpie ΔG_i

$$\Delta G_i = x_1 RT \ln x_1 + x_2 RT \ln x_2$$

Für die reguläre Lösung gilt

$$G_{\text{reg}} = G_{\text{ideal}} + \Delta G_E$$

Dabei gilt für die freie Exzessenthalpie im Fall der regulären Lösung:

$$\Delta G_E = \alpha (x_1 x_2^2 + x_2 x_1^2)$$

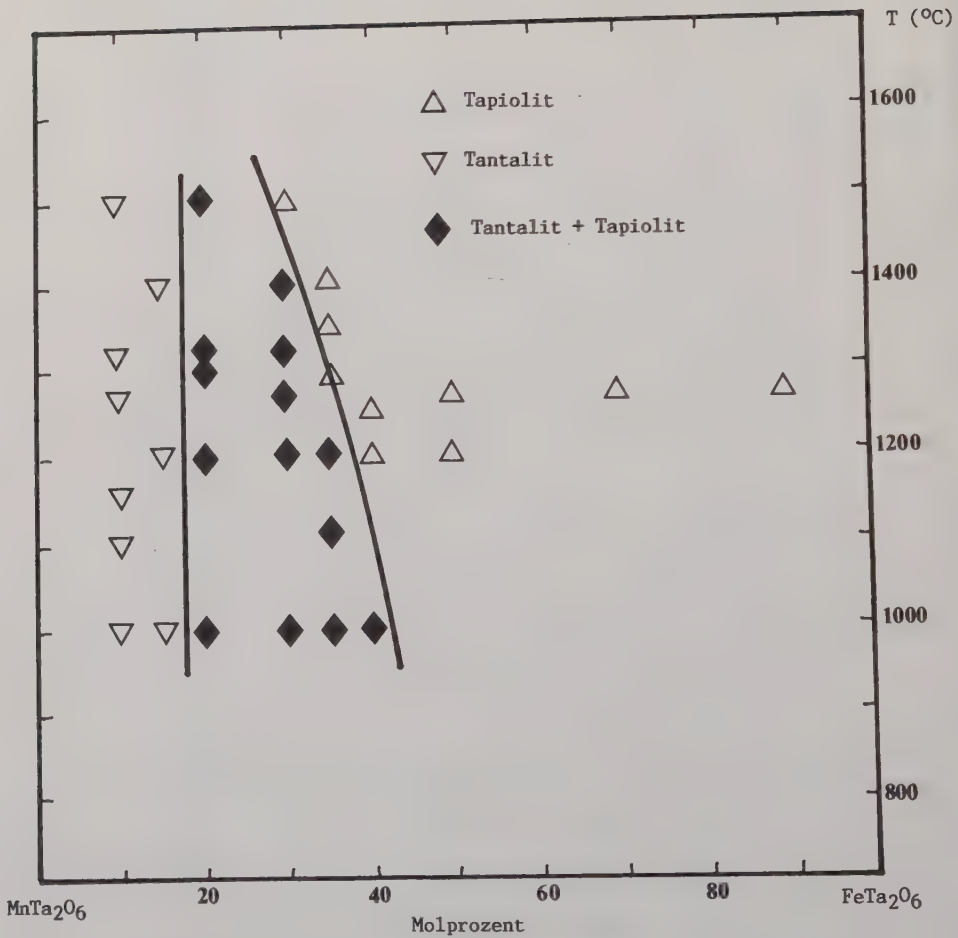


Abb.36. Die Mischungslücke im System MnTa_2O_6 - FeTa_2O_6 (umgezeichnet nach TURNOCK 1966b).

Bei einer streng regulären Lösung ist dieser Faktor temperaturunabhängig.

Liegt eine Mischungslücke vor, so gilt im Falle der regulären Lösung folgender Zusammenhang zwischen α und der Schließungstemperatur der Mischungslücke T_k .

$$T_k = \frac{\alpha}{2R}$$

Daraus folgt

$$\alpha = 2RT_k$$

Hieraus läßt sich bei bekannter Schließungstemperatur ein Wert für α berechnen. Allerdings gilt dies streng nur für den Fall symmetrischer G-x-Kurven.

Für die Anwendung obiger Gleichungen auf die Mischungsreihe MnTa_2O_6 - FeTa_2O_6 gibt es zwei Hinderungsgründe:

1. Die Mischungslücke in diesem System ist bisher nur unvollständig bekannt, die Schließung des Solvus (T_k) wurde bisher experimentell nicht ermittelt.
2. Die bisher bekannten Daten zeigen, daß die Mischungslücke stark asymmetrisch ist, also den Forderungen für eine streng reguläre Lösung nicht entspricht. Wie von LEBKÜCHNER-NEUGEBAUER 1984 am Beispiel des Systems FeTa_2O_6 - FeTaO_4 durch Messungen der freien Exzeßenthalpie und daraus Berechnung von α gezeigt wurde, ist α in diesem Fall nicht temperaturunabhängig, das heißt, das Modell der regulären Lösung müßte, ausgehend vom Vergleich gemessener mit berechneten Werten angepaßt werden. Dazu fehlen aber bisher noch die genauen Daten über die Mischungslücke, genauso wie im hier vorliegenden System MnTa_2O_6 - FeTa_2O_6 . Das von LEBKÜCHNER-NEUGEBAUER 1984 gezeigte trifft ähnlich, wenn auch wohl nicht in gleichem Ausmaß, auf das System MnTa_2O_6 - FeTa_2O_6 zu.

Um aber trotzdem zumindest eine Abschätzung machen zu können, wie stark die Abweichung vom Fall der idealen Mischung ist, wurde versucht, die Werte der freien Exzeßenthalpie auf beiden Seiten der Mischungslücke unter Verwendung des oben dargelegten Modells der regulären Lösung, das von den bisher bekannten Modellen der Realität doch immerhin am nächsten entspricht, abzuschätzen. Dabei wurde die Schließungstemperatur der Mischungslücke mit den experimentell ermittelten Werten von TURNOCK 1966 b extrapoliert.

Dabei ergibt sich aus den von TURNOCK 1966 b experimentell ermittelten Werten (Abbildung 36) eine extrapolierte Schließungstemperatur von etwa 1650°C. Diese Abschätzung ist allerdings recht ungenau, da wegen fehlender experimenteller Daten ja gar nicht bekannt ist, ob die Mischungslücke überhaupt einen echten kritischen Punkt besitzt bzw. wegen der Schmelzgleichgewichte instabil ist.

Nach der obigen Gleichung ergibt sich mit dem extrapolierten Wert für T_k für α ein Wert von 7654 cal.

Daraus errechnen sich die temperaturunabhängigen Werte für die freie molare Exzeßenthalpie ΔG_E

$x_{\text{MnTa}_2\text{O}_6}$	ΔG_E (cal)	$x_{\text{MnTa}_2\text{O}_6}$	ΔG_E (cal)
0,1	689	0,6	1837
0,2	1225	0,7	1607
0,3	1607	0,8	1225
0,4	1837	0,9	689
0,5	1914		

Dabei fallen die Werte von $x_{\text{MnTa}_2\text{O}_6} = 0,6/0,7/0,8$ für den Temperaturbereich 700 - 1000°C in die experimentell ermittelte Mischungslücke.

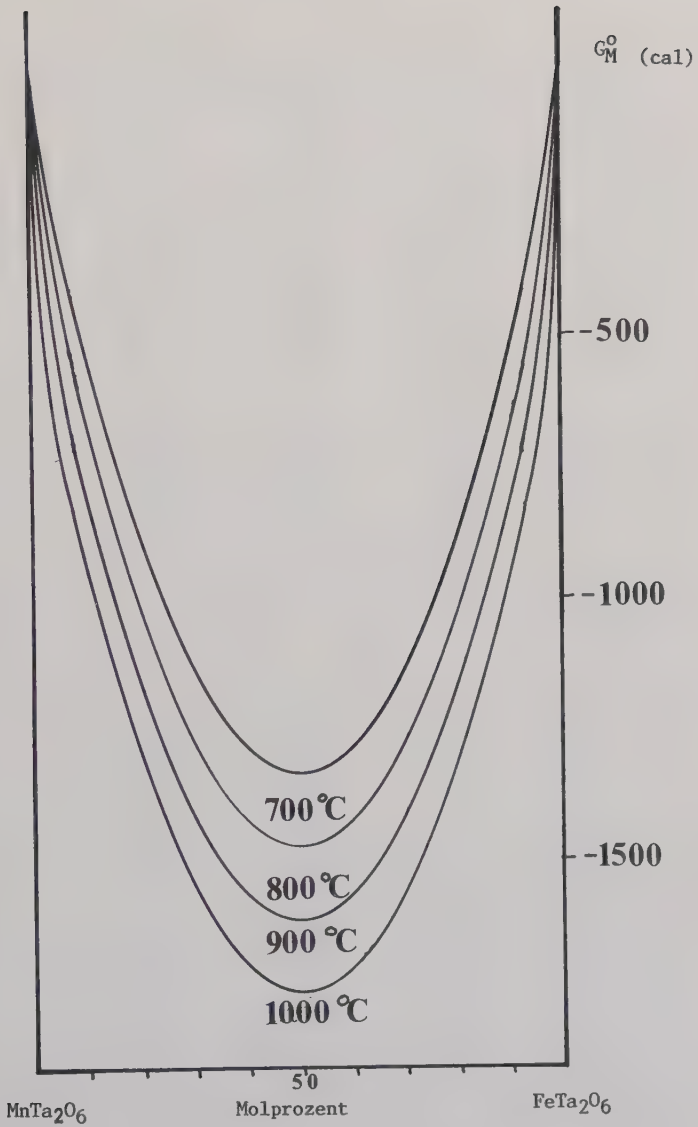


Abb.37. Die freie molare Mischungs-Enthalpie der Mischkristalle MnTa_2O_6 - FeTa_2O_6 , berechnet für den Fall idealer Mischbarkeit.

Daraus ergeben sich für die reguläre Lösung:

G_{reg} (cal)

x_{Mn}	x_{Fe}	1000°C	900°C	800°C	700°C
0,1	0,9	-670506	-657771	-645087	-632457
0,2	0,8	-673024	-660631	-648339	-636156
0,3	0,7	-675531	-663493	-651606	-639882
0,4	0,6	-678069	-666396	-654924	-643669
0,5	0,5	-680654	-669353	-658304	-647527
0,6	0,4	-683290	-672369	-661752	-651461
0,7	0,3	-685972	-675440	-665263	-655466
0,8	0,2	-688685	-678552	-668825	-659530
0,9	0,1	-691387	-681666	-672401	-663623

Für die freie Mischungsenthalpie ΔG_i ergeben sich folgende Werte:

ΔG_i (cal)

x_{Mn}	x_{Fe}	1000°C	900°C	800°C	700°C
0,1	0,9	- 824	- 759	- 695	- 630
0,2	0,8	-1268	-1168	-1069	- 969
0,3	0,7	-1547	-1425	-1304	-1182
0,4	0,6	-1705	-1571	-1437	-1303
0,5	0,5	-1756	-1618	-1480	-1342
0,6	0,4	-1705	-1571	-1437	-1303
0,7	0,3	-1547	-1425	-1304	-1182
0,8	0,2	-1268	-1168	-1069	- 969
0,9	0,1	- 824	- 759	- 695	- 630

Hieraus folgt für die freie Enthalpie des idealen Mischkristalls G_{ideal} (cal):

x_{Mn}	x_{Fe}	1000°C	900°C	800°C	700°C
0,1	0,9	-671195	-658460	-645776	-633146
0,2	0,8	-674249	-661856	-649564	-637381
0,3	0,7	-677138	-665100	-653213	-641489
0,4	0,6	-679906	-668233	-656761	-645506
0,5	0,5	-682568	-671267	-660218	-649441
0,6	0,4	-685127	-674206	-663589	-653298
0,7	0,3	-687579	-677047	-666870	-657073
0,8	0,2	-689910	-679777	-670050	-660755
0,9	0,1	-692076	-682355	-673090	-664312

Die in Abbildung 38 graphisch dargestellten Ergebnisse der Berechnungen zeigen deutlich, daß sich die aus dem Modell einer idealen Mischung errechneten Werte der freien Enthalpie der Mischkristalle von den mit dem Modell der regulären Lösung unter Berücksichtigung der Mischungslücke im Mischungsbereich außerhalb der Mischungslücke erhaltenen, gemessen am Gesamtbetrag pro Mol, nur recht geringfügig unterscheiden. Auch wenn man berücksichtigt, daß das Modell der regulären Lösung immer noch keinen wahren Wert ergibt, kann man davon ausgehen, daß wegen des hohen Betrags der Werte der freien molaren Standardenthalpie der beiden reinen Endglieder der Effekt der wahren Exzeßwerte ein relativ geringer ist. Der Unterschied zwischen der Modellannahme einer idealen Mischbarkeit im Bereich außerhalb der Mischungslücke und den wahren Werten ist also verhältnismäßig klein.

Aus diesen Gründen kann man davon ausgehen, daß die im vorhergehenden Abschnitt unter der Voraussetzung der idealen Mischbarkeit berechneten Werte nicht allzuweit von den realen Werten abweichen. Sie können also mit Recht zur Interpretation der natürlichen Bildungsbedingungen herangezogen werden.

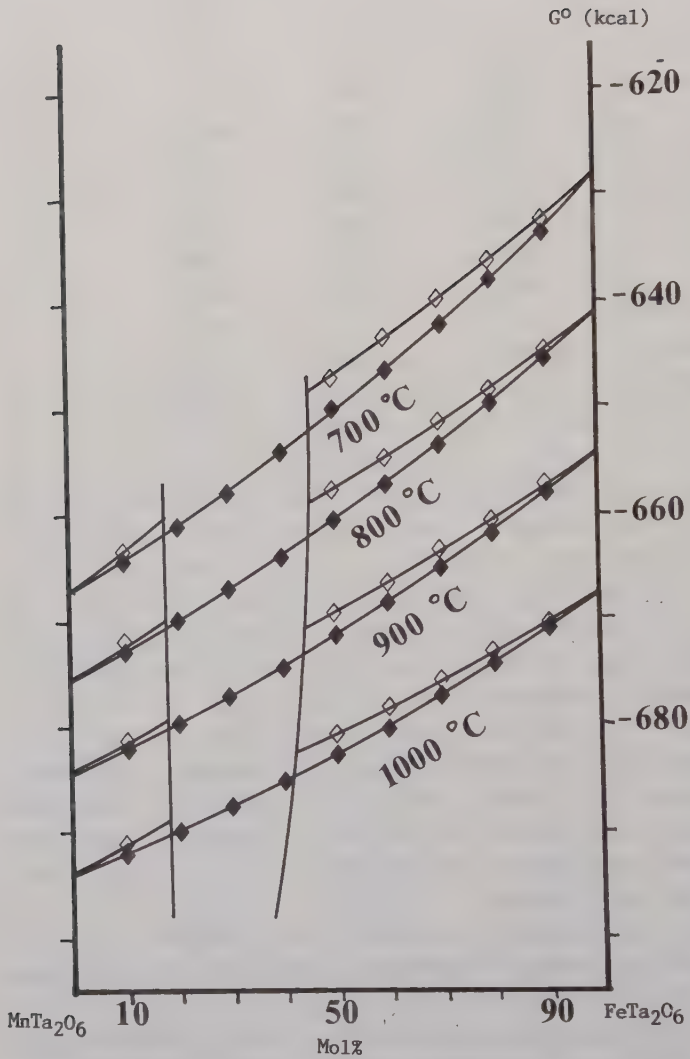


Abb.38. Die freie molare Standardenthalpie G° der Mischkristalle $\text{MnTa}_2\text{O}_6 - \text{FeTa}_2\text{O}_6$, berechnet für den Fall idealer Mischbarkeit (◆) und das Modell der regulären Lösung (◇).

d. Thermodynamische Interpretation des Naturvorkommens von MnTa_2O_6 und MnTa_2O_6 -reichen Mischkristallen

Unter Verwendung der in den vorstehenden Kapiteln erhaltenen Ergebnisse kann das natürliche Vorkommen von MnTa_2O_6 bzw. MnTa_2O_6 -reichen Mischkristallen zwanglos erklärt werden, ohne auf die Postulierung irgendwelcher spezieller und nur schwer realisierbarer Ausgangsbedingungen zurückgreifen zu müssen.

Von einigen extremen Ausnahmen abgesehen, deren Existenz theoretisch vorstellbar ist, kann man davon ausgehen, daß zum Zeitpunkt der Extraktion aus dem Magma das Verhältnis von Mangan zu Eisen in der fluiden Phase deutlich auf Seiten des Eisens liegt, das Eisen das Mangan also stark überwiegt. Für die Bildung der in der Natur immer wieder beobachteten MnTa_2O_6 -reichen Mischkristalle mußte also ein Mechanismus gefunden werden, der zu dieser Anreicherung von Mangan im Mischkristall führt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, daß dafür die Gleichgewichtseinstellung zwischen koexistierendem Mischkristall und fluiden Phase verantwortlich ist.

Hier muß noch einmal mit allem Vorbehalt auf den Phasenzustand in Pegmatiten hingewiesen werden, da dieser noch nicht endgültig geklärt ist. Bei Einschlußuntersuchungen an primären Pegmatitmineralien wurden sowohl Homogenisierungen zum Gas, als auch zur Schmelze gefunden. Aus diesem Grund wird im Rahmen dieser Arbeit immer nur allgemein von fluiden Phasen gesprochen.

Prinzipiell koexistiert mit sinkender Temperatur im geschlossenen System ein immer manganreicherer Mischkristall mit einer immer manganärmeren fluiden Phase. Je nach vorherrschendem Halogenid in der fluiden Phase gibt es zwei Varianten:

1. Die fluide Phase ist sehr fluorreich, die HF-Fugazität ist deutlich größer als die von HCl. Diese Bedingungen werden in Pegmatiten sehr selten verwirklicht sein, wie zum Beispiel die Gleichgewichte Glimmer-HF zeigen. Analysen von Glimmer aus Pegmatiten haben ergeben, daß die

$$\frac{f_{\text{HF}}}{f_{\text{H}_2\text{O}}} - \text{Verhältnisse}$$

in der koexistierenden fluiden Phase meist nicht höher als 10^{-4} gewesen sein können. Dies wäre ein Wert, der den Transport von Mangan, Eisen und Tantal in Form von Fluoriden ausschließt, da dies sehr viel höhere HF-Fugazitäten erfordert (siehe C.I. 1-3).

Bei der Extraktion aus dem Magma ist der Verteilungskoeffizient zwischen Gas und Schmelze für HCl größer 1, für HF dagegen kleiner. Das bedeutet, daß HCl zu Beginn der Extraktion aus dem Magma abgegeben wird, HF dagegen zu Ende der Extraktion. Es kann also der Fall eintreten, daß zu Beginn der Kristallisation des Magmas eine hohe HCl-Fugazität herrscht und die Metalle als Chloride transportiert werden, gegen Ende dagegen eine hohe HF-Fugazität, was einen Transport der Metalle als Fluoride bedingt.

Zusätzlich kann eine hohe HF-Fugazität dadurch verhindert werden, daß das in der Schmelze vorhandene Calcium das Fluor in Form von CaF_2 , Fluorit, abfängt (Zinngranite enthalten z.B. oft spurenhafte Fluorit). Ist die Schmelze peraluminisch, d.h. $\text{Al} > \text{Na} + \text{K} + 1/2\text{Ca}$, bilden sich Glimmer, die ebenfalls Fluor einbauen können und so eine hohe HF-Fugazität in der fluiden Phase verhindern. Hohe HF-Fugazitäten können sich also erst aufbauen, wenn alles Calcium verschwunden ist (z.B. durch Einbau in Feldspat) und das Magma nicht peraluminisch ist (z.B. Alkaligesteine).

Solche Bedingungen sind nur selten verwirklicht,

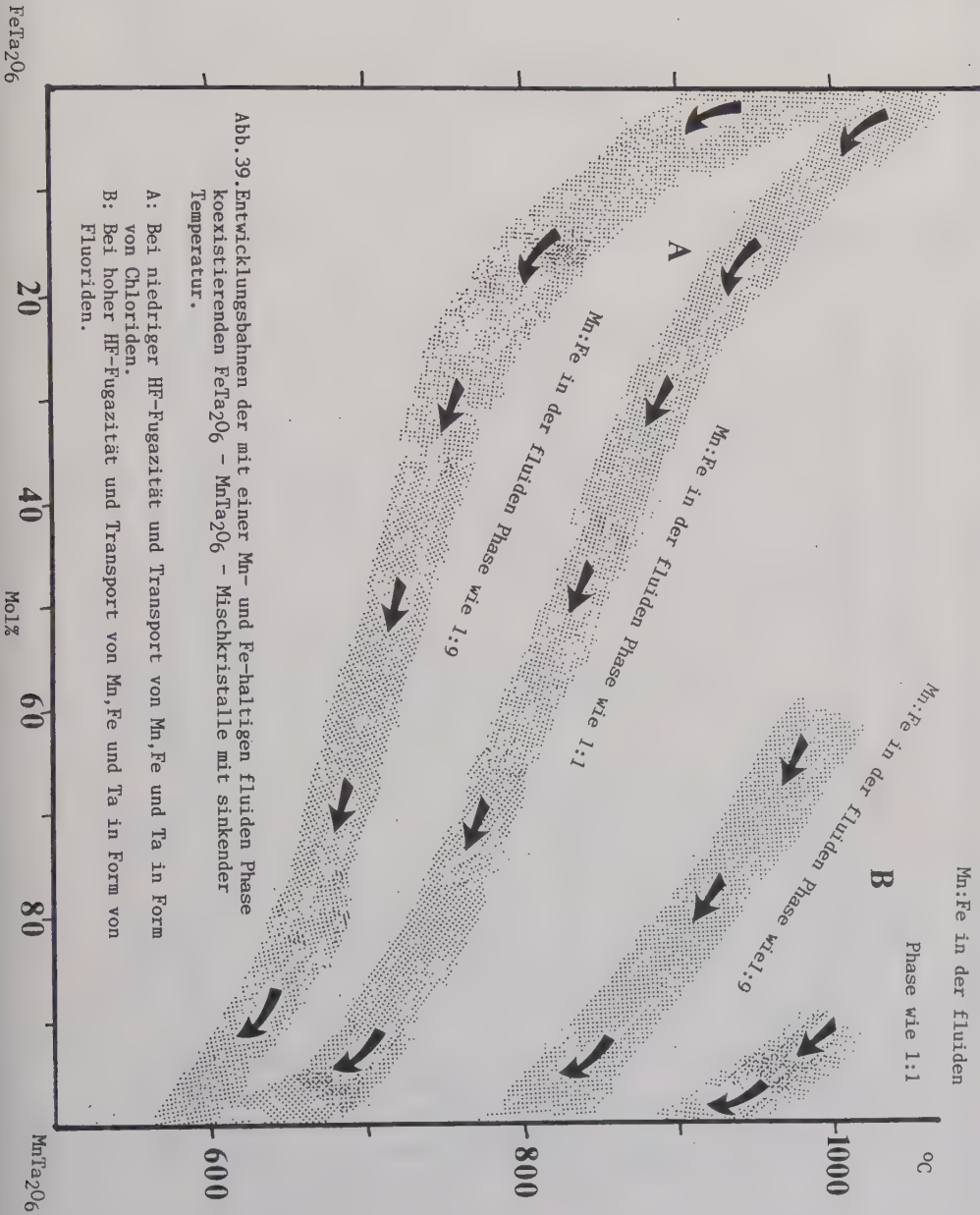
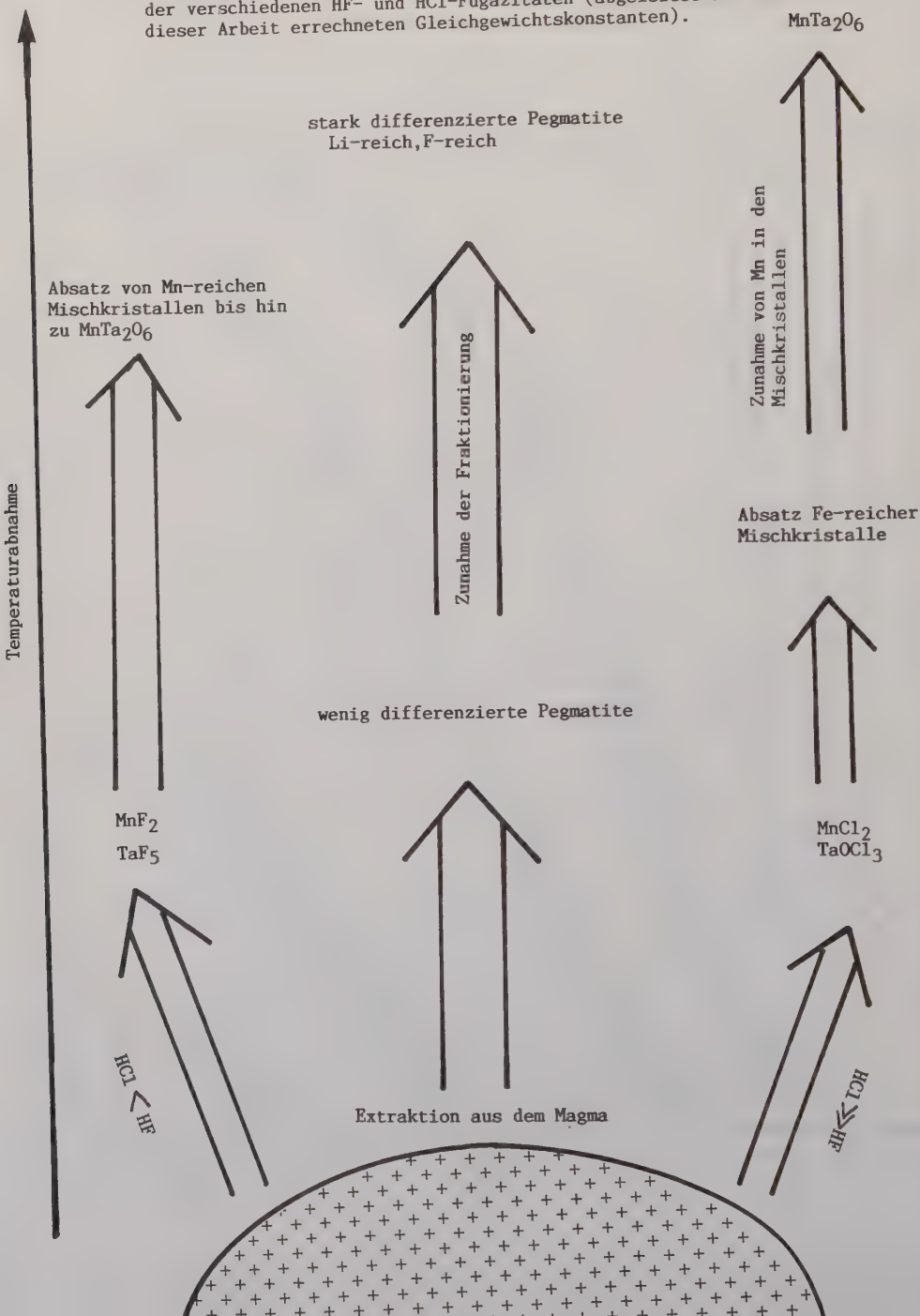


Abb.39. Entwicklungsbahnen der mit einer Mn- und Fe-haltigen fluiden Phase koexistierenden FeTa_2O_6 - MnTa_2O_6 - Mischkristalle mit sinkender Temperatur.

- A: Bei niedriger HF-Fugazität und Transport von Mn, Fe und Ta in Form von Chloriden.
 B: Bei hoher HF-Fugazität und Transport von Mn, Fe und Ta in Form von Fluoriden.

Abb.40. Flußdiagramm für die Bildung unterschiedlicher MnTa_2O_6 - FeTa_2O_6 -Mischkristalle in pegmatitischen Lagerstätten in Abhängigkeit der verschiedenen HF- und HCl-Fugazitäten (abgeleitet aus den in dieser Arbeit errechneten Gleichgewichtskonstanten).



so daß hohe HF-Fugazitäten, die einen Transport von Mangan, Eisen und Tantal in Form von Fluoriden bedingen würden, nur selten auftreten werden.

Ist dies aber doch einmal der Fall, so werden Tantal als TaF_5 , Mangan als MnF_2 und Eisen als FeF_2 transportiert.

Dabei kann $MnTa_2O_6$ gemäß Gleichung 63 nur bei Druckverminderung, nicht aber bei Temperaturerniedrigung abgesetzt werden.

Der hier geschilderte Fall scheint typisch für das Vorkommen von $MnTa_2O_6$ und $MnTa_2O_6$ -reichen Mischkristallen in stark fraktionierten fluorreichen Pegmatiten zu sein. Wegen der oben genannten Verteilungskoeffizienten konnte die HF-Fugazität erst gegen Ende der Extraktion aus dem Magma so ansteigen, daß ein Transport in Form von Fluoriden möglich war. Die Verteilungsgleichgewichte (Abb. 35) zeigen deutlich, daß dann auch bei starker Eisenvormacht in der fluiden Phase nur manganreiche Mischkristalle gebildet werden können.

Die berechneten Koexistenzen zeigen aber auch, daß die Bildung von $MnTa_2O_6$ -reichen Mischkristallen auch am Anfang der Extraktion bereits in primitiven, wenig fraktionierten Pegmatiten möglich sein muß, wenn nur die HF-Fugazität genügend hoch ist. Dies ist nach dem oben dargelegten nur äußerst selten der Fall, ein Beispiel könnte das Pegmatitfeld des Altai in der Mongolei sei, wo auch die Columbite der primitivsten Pegmatittypen bereits mehr Mangan als Eisen aufweisen. Zur Deutung dieser Vorkommen ist es dann auch nicht nötig, wie CERNY u.a. 1986, das Vorhandensein eines stark an Mangan angereicherten Magmas zu fordern, das durch Mobilisierung ursprünglich hoch Mangan-haltiger Ursprungsgesteine entstanden ist, oder zu postulieren, daß die pegmatitischen Phasen im Laufe der Platznahme durch man-

ganreiches Nebengestein gewandert sein müssen. Die berechneten Gleichgewichte gestatten jetzt eine sehr viel weniger komplizierte Erklärung.

2. Die fluide Phase ist nicht Fluor-reich, die HCl-Fugazität ist hoch und deutlich größer als die von HF.

In diesem Fall werden Tantal als $TaOCl_3$ und Mangan und Eisen als $MnCl_2$ bzw. $FeCl_2$ transportiert. $MnTa_2O_6$ kann dann sowohl bei Temperatur- als auch Drucker-niedrigung abgesetzt werden.

Die berechneten Gleichgewichte zeigen, daß bei höheren Temperaturen (1000-900°C) Mischkristalle mit der fluiden Phase koexistieren, die etwas höhere bis minimal gleiche Eisengehalte aufweisen, als diese. Unter diesen Bedingungen bilden sich also Eisen-reiche Mischkristalle. Dies steht in Übereinstimmung mit dem Naturbefund, da sich häufig in den primitiven, weniger fraktionierten Pegmatiten oder Pegmatitbereichen Eisen-reichere Columbit-Mischkristalle finden.

Bei sinkenden Temperaturen (unter 800°C) kehren sich die Verhältnisse um. Jetzt koexistieren auch bei niedrigem Fluor-Gehalt Mangan-reichere Mischkristalle mit einer Mangan-ärmeren fluiden Phase. Bei 600°C - einer durchaus noch realistische Temperatur für Bildungen in der pegmatitischen Spätphase - koexistiert auch hier mit eisenreicherer fluider Phase praktisch nur noch $MnTa_2O_6$. Dabei muß in diesem Fall für die Bildung von $MnTa_2O_6$ kein erhöhter Fluorgehalt postuliert werden, was sehr viel besser mit den in der Regel sehr niedrigen, aus den Glimmer-Analysen errechneten Fluor-Gehalten der fluiden Phase übereinstimmt.

Typische Beispiele für eine derartige Evolution der Mangangehalte der Columbit-Mischkristalle beschrei-

ben CERNY u.a. 1986 aus den Greer Lake Pegmatiten. Hier finden sich in den wenig fraktionierten Pegmatiten Columbite mit einem Mangan/Eisen-Verhältnis von etwa 3:7, in den stark fraktionierten Pegmatiten und Pegmatitbereichen treten dagegen stark MnTa_2O_6 -haltige Mischkristalle bis hin zu reinem MnTa_2O_6 auf.

e. Thermodynamische Typisierung der Pegmatite mit Tantal-reichen Gliedern der Columbit-Reihe

Bezüglich des Vorkommens von Mischkristallen der Mischungsreihe MnTa_2O_6 - FeTa_2O_6 in der Natur lassen sich unter Einbeziehung der oben erarbeiteten Bildungsmöglichkeiten für diese Mischkristalle mehrere Typen von Pegmatiten aufstellen (wobei die immer vorhandene Niob-Komponente in den Columbiten wegen fehlender Daten vernachlässigt werden muß):

Typ I:

Die HF-Fugazität in der fluiden Phase ist niedrig, die HCl-Fugazität hoch. In Koexistenz mit einer Eisen-reichen fluiden Phase bilden sich Eisen-reiche Mischkristalle. Da ein geringer Tantalvorrat damit bereits verbraucht ist, bilden sich im weiteren Verlauf der Pegmatit-Fraktionierung (falls diese stattfindet) keine Columbite mehr.

Typ II:

Die HF-Fugazität in der fluiden Phase ist niedrig, die HCl-Fugazität hoch. In Koexistenz mit einer Eisen-reichen fluiden Phase bilden sich bei höheren Temperaturen Eisen-reiche Mischkristalle. Bei sinkender Temperatur entstehen im Laufe der Fraktionierung des Pegmatits immer Mangan-reichere Mischkristalle bis hin zu reinem MnTa_2O_6 . Das gleiche Erscheinungsbild ergibt

sich, wenn die HF-Fugazität in der Endphase der Extraktion aus dem Magma stark ansteigt. Allerdings ist dabei dann zu beachten, daß bei Transport von Mn, Fe, Ta als Fluorid bei Temperaturerniedrigung kein Absatz von MnTa_2O_6 möglich ist, dies kann dann nur mehr bei Druckverminderung geschehen.

Typ III:

Die HF-Fugazität in der fluiden Phase ist hoch, insbesondere deutlich höher als die von HCl. Bereits bei hohen Temperaturen bilden sich in Koexistenz mit einer Eisen-reichen fluiden Phase Mangan-reiche Mischkristalle. Eine Kristallisation von Eisenreichen Mischkristallen findet auch in den primitiven, nichtfraktionierten Teilen der Pegmatite nicht statt. Wie oben schon erwähnt ist auch hier ein Absatz von MnTa_2O_6 durch Temperaturerniedrigung nicht möglich, wohl dagegen durch Druckerniedrigung (z.B. beim Einströmen der fluiden Phase in einen größeren Hohlraum).

Für alle drei Typen finden sich in der Natur Beispiele, wobei die Zuordnung oft nur an der fehlenden genauen Analyse der vorkommenden Mischkristalle scheitert.

Beispiel für Typ I wäre der Pegmatit vom Hühnerkobel im Bayerischen Wald, dessen Columbite ein Fe/Mn-Verhältnis von etwa 8,5:1,5 aufweisen (STRUNZ & TENNYSON 1961). Beispiele für Typ II finden sich in den oben schon erwähnten Greer Lake Pegmatiten, wo in den wenig fraktionierten primitiven Partien Eisen-reiche Mischkristalle auftreten, während die stark fraktionierten Partien und Pegmatite Mangan-reiche Mischkristalle bis hin zu MnTa_2O_6 führen (CERNY u.a. 1986).

Typ III ist in den ebenfalls schon erwähnten Pegmatiten des mongolischen Altai realisiert, wo bereits in den wenig fraktionierten Pegmatiten und Pegmatitbereichen Mangan-reiche Mischkristalle auftreten (WANG u.a. 1981).

Diese Einteilung kann nur die eine Hälfte der Minera-

lien der Columbit-Reihe, nämlich die Tantal-reichen Glieder berücksichtigen. Eine Modellvorstellung für alle Columbit-führenden Pegmatite müßte natürlich auch die Niob-reichen Glieder der Columbit-Reihe miteinbeziehen. Dies ist aber im Augenblick noch nicht möglich, da hierzu die thermodynamischen Daten fehlen. Diese müssen erst noch im Rahmen von zu der vorliegenden Arbeit analogen Arbeiten in den Systemen Fe-Nb-O und Mn-Nb-O erarbeitet werden. Dann wäre eine komplette Typisierung aller Columbit-führenden Pegmatite unter thermodynamischen Gesichtspunkten möglich.

D. ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE DER VORLIEGENDEN ARBEIT

Im System Mn-Ta-O wurden die heterogenen Gleichgewichte bei 1000°C bestimmt. Dabei wurden im System zwei ternäre Phasen gefunden, die beide einen nichtstöchiometrischen Existenzbereich aufweisen. Diese Nichtstöchiometrie beschränkt sich jeweils hauptsächlich auf den durch den Schnitt $\text{MnO-Ta}_2\text{O}_5$ charakterisierten Bereich.

Die ternäre Phase mit Korundstruktur ist bei 1000°C charakterisiert durch die beiden Grenzmischkristalle $\text{Mn}_{4,791}\text{Ta}_{1,683}\text{O}_9$ und $\text{Mn}_{4,515}\text{Ta}_{1,791}\text{O}_9$.

Die Grenzmischkristalle der Phase mit Columbit-Struktur bei 1000°C sind: $\text{Mn}_{1,181}\text{Ta}_{1,927}\text{O}_6$ und $\text{Mn}_{0,988}\text{Ta}_{2,005}\text{O}_6$.

Im binären Randsystem wurde der Existenzbereich der von früheren Autoren als TaMn_2 bezeichneten Verbindung bestimmt. Grenzmischkristalle sind bei 1000°C TaMn_4 und $\text{TaMn}_{1,128}$.

Die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Koexistenzen im System Mn-Ta-O sind in den Abbildungen 11-12 dargestellt.

Die festgestellten heterogenen Gleichgewichte wurden als Grundlage für die elektrochemischen Untersuchungen im System Mn-Ta-O verwendet.

Mittels Messungen der elektromotorischen Kraft (EMK) wurden die bisher unbekannten Werte der freien molaren Standardenthalpien der Phase mit Columbitstruktur, der Phase mit Korundstruktur und der beiden TaMn_x -Grenz-mischkristalle bestimmt. Dabei ergaben sich die folgenden Temperaturabhängigkeiten für die molaren freien Standardenthalpien der einzelnen Phasen.

Phase mit Columbitstruktur:

$$G_{\text{MnTa}_2\text{O}_6}^{\circ} = -87,626 T - 605976 \text{ cal } ^{\circ}\text{K}$$

Phase mit Korundstruktur:

$$G_{\text{Mn}_{4,515}\text{Ta}_{1,791}\text{O}_9}^{\circ} = -106,140 T - 979926 \text{ cal } ^{\circ}\text{K}$$

TaMn_4 :

$$G_{\text{TaMn}_4}^{\circ} = 56,731 T - 89116 \text{ cal } ^{\circ}\text{K}$$

$\text{TaMn}_{1,128}$:

$$G_{\text{TaMn}_{1,128}}^{\circ} = 30,225 T - 55109 \text{ cal } ^{\circ}\text{K}$$

Um das Naturvorkommen von ternären Verbindungen aus dem System Mn-Ta-O interpretieren zu können, mußte eine große Zahl von Reaktionsgleichgewichten berechnet werden.

Aus den berechneten Transportgleichungen für Gasphasen für Tantal folgt, daß Tantal in der Regel als TaOCl_3 transportiert wird, es sei denn, die Fugazität von HF ist hoch, dann wird Tantal als TaF_5 transportiert.

Mangan wird nach den Berechnungen dieser Arbeit als Mn(OH)_2 und MnCl_2 transportiert, es sei denn, die HF-Fugazität ist bei gleichzeitig niedriger HCl-Fugazität sehr hoch. Dann kommt auch MnF_2 für den Transport von Mangan in Frage.

Eisen wird als FeCl_2 , bei hoher HF-Fugazität auch als FeF_2 transportiert.

Aus den berechneten Bildungsreaktionen für MnTa_2O_6 ergibt sich, daß sich beim Zusammentreffen von Mangan- und Tantal-Verbindungen immer MnTa_2O_6 bildet.

Dabei können sowohl MnCl_2 und TaOCl_3 als auch MnF_2 und TaF_5 in für die Lagerstättenbildung notwendigen Konzentrationen nebeneinander transportiert werden. Für Mn(OH)_2 und TaOCl_3 bzw. TaF_5 ist dies dagegen nicht der Fall, so daß Mn(OH)_2 für den Transport zur MnTa_2O_6 -Bildung nicht in Frage kommt.

Die Berechnung der Austauschgleichgewichte hat gezeigt, daß MnTa_2O_6 mit den meisten Eisenverbindungen koexistieren kann, Ausnahmen bilden FeWO_4 und Fe_2SiO_4 .

Auch bei Auftreten von H_2S ist MnTa_2O_6 die stabilere Verbindung, MnS kommt unter realistischen Bedingungen nicht zur Bildung.

Die berechneten Bildungsreaktionen der Phase mit Korundstruktur und die Austauschgleichgewichte dieser Phase mit der Phase mit Columbitstruktur MnTa_2O_6 zeigen deutlich, daß ein Vorkommen der Phase mit Korundstruktur in der Natur theoretisch möglich wäre.

Bisher wurde die Phase mit Korundstruktur mineralisch noch nicht gefunden. Aus Reaktionen zwischen der Phase mit Korundstruktur und der Phase mit Columbitstruktur lassen sich für Ta-Konstanz in beiden Festkörpern die Untergrenzen der Fugazitäten von HCl und HF für die ausschließliche Bildung der Phase mit Columbitstruktur errechnen, aus den Reaktionen für Mn-Konstanz in beiden Festkörpern die entsprechenden Obergrenzen.

So ergibt sich zum Beispiel für $f_{\text{MnCl}_2} = 10^0$ aus Gleichung

133 bei 900°C ein Wert für die Untergrenze von f_{HCl} von $10^{1,86}$, für die Obergrenze errechnet sich bei gleicher Temperatur und $f_{\text{TaOCl}_3} = 10^{-4}$ (das bedeutet $f_{\text{H}_2\text{O}}:f_{\text{TaOCl}_3} = 10^7$,

liegt also an der Grenze der Plausibilität für die Bildung einer Lagerstätte) ein Wert von $10^{2,35}$. Im Falle dieses Beispiels kann sich also die Phase mit Columbit-

struktur in einem Bereich der HCl-Fugazität von $10^{1,86}$ bis $10^{2,35}$ bilden. Bei allen anderen HCl-Fugazitäten entsteht die Phase mit Korundstruktur.

Um das natürliche Vorkommen verschiedener Mischkristalle der Mischkristallreihe MnTa_2O_6 - FeTa_2O_6 und insbesondere das Vorkommen von Mangan-reichen Mischkristallen erklären zu können, wurden die temperaturabhängigen Koexistenzen Mischkristalle-fluide Phase berechnet. Dies geschah unter der Annahme idealer Mischbarkeit, was prinzipiell nicht richtig ist, da im System MnTa_2O_6 - FeTa_2O_6 eine - allerdings nicht besonders gut bekannte - Mischungslücke existiert. Durch Vergleich von Werten der freien Standardenthalpie der Mischkristalle, die nach dem Modell der idealen Mischbarkeit berechnet wurden, mit solchen, die nach dem eher auf die Mischkristallreihe zutreffenden Modell der regulären Lösung berechnet wurden, konnte gezeigt werden, daß diese Vereinfachung für die qualitative Interpretation der Koexistenzen zulässig ist.

Dabei ergab sich, daß - Transport von Mangan und Eisen als Chlorid vorausgesetzt - bei Temperaturen über 800°C mit der fluiden Phase Mischkristalle koexistieren, die einen geringeren Mangangehalt haben als diese. Unter 800°C kehrt sich das Gleichgewicht um, jetzt koexistieren Mischkristalle mit der fluiden Phase, die deutlich Mangan-reicher sind als diese, bei 600°C bildet sich auch aus einer eisenreichen fluiden Phase nur mehr MnTa_2O_6 . Geht man von einem Transport von Mangan und Eisen als Fluorid aus, bilden sich auch bei 1000°C schon Mischkristalle, die viel Mangan-reicher als die fluide Phase sind, bei 900°C bildet sich bereits praktisch nur mehr MnTa_2O_6 .

Damit ergeben sich zwei grundsätzliche Möglichkeiten für die Bildung tantalreicher Glieder der Columbit-Reihe in Pegmatiten:

1. Bei niedriger HF-Fugazität und hoher HCl-Fugazität bilden sich bei höheren Temperaturen eisenreiche Mischkristalle, bei zunehmender Fraktionierung der Pegmatite und sinkender Temperatur werden die Mischkristalle immer Mangan-reicher bis hin zum MnTa_2O_6 .
2. Bei hoher HF-Fugazität bilden sich bereits in wenig fraktionierten Pegmatiten bei hohen Temperaturen Mangan-reiche Mischkristalle.

Alle sich hieraus ergebenden Möglichkeiten der Paragenese tantalreicher Mischkristalle der Columbit-Reihe treten in der Natur auf und können im Rahmen dieser Arbeit mit Beispielen belegt werden. Sehr häufig scheitert die Zuordnung allerdings an den fehlenden genauen Analysen der Columbite.

E. ANHANG

1. Probeneinwaagen und röntgenographisch erkennbare Reaktionsprodukte bei der Untersuchung der heterogenen Gleichgewichte im System Mn-Ta-O

Ko = Phase mit Korundstruktur

Col = Phase mit Columbitstruktur

Einwaagen im System Mn-Ta (1000°C)

Atomprozent

Mn	Ta	röntgenographisches Ergebnis
90	10	$\alpha\text{Mn} + \text{TaMn}_2$
80	20	$\alpha\text{Mn} + \text{TaMn}_2$
70	30	TaMn_2
60	40	TaMn_2
50	50	$\text{TaMn}_2 + \text{Ta}$
40	60	$\text{TaMn}_2 + \text{Ta}$
30	70	$\text{TaMn}_2 + \text{Ta}$
20	80	$\text{TaMn}_2 + \text{Ta}$
10	90	Ta
66,6	33,3	TaMn_2
82,5	17,5	$\alpha\text{Mn} + \text{TaMn}_2$
77,5	22,5	TaMn_2
75	25	TaMn_2
72,5	27,5	TaMn_2
67,5	32,5	TaMn_2
65	35	TaMn_2
62,5	37,5	TaMn_2
57,5	42,5	TaMn_2
55	45	TaMn_2
52,5	47,5	TaMn_2

Einwaagen im Schnitt $\text{MnO-Ta}_2\text{O}_5$ (1000°C)

Atomprozent

Mn	Ta	O	röntgenographisches Ergebnis
2	28	70	Ta_2O_5 + Col
3	27	70	Ta_2O_5 + Col
5	25	70	Ta_2O_5 + Col
8	24	66	Ta_2O_5 + Col
11	23	66	Ta_2O_5 + Col
15	20	65	Ko + Col
20	17	63	Ko + Col
27	13	60	Ko + Col
36	8	56	MnO + Ko
37	7	56	MnO + Ko
47	2	51	MnO + Ko
28	13	59	Ko + Col
31	11	58	Ko
29	12	59	Ko
33	10	57	Ko + MnO
43	4	53	MnO + Ko
55	3	52	MnO + Ko
46	2	52	MnO + Ko

Einwaagen im Schnitt Mn O -Ta O (1000°C)

Atomprozent

Mn	Ta	O	röntgenographisches Ergebnis
3	26	71	$Mn_2O_3 + Ta_2O_5$
6	24	70	$Mn_2O_3 + Ta_2O_5$
9	22	69	$Mn_2O_3 + Ta_2O_5$
13	19	68	$Mn_2O_3 + Ta_2O_5$
17	17	66	$Mn_2O_3 + Ta_2O_5$
21	14	65	$Mn_2O_3 + Ta_2O_5$
25	11	64	$Mn_2O_3 + Ta_2O_5$
30	7	63	$Mn_2O_3 + Ta_2O_5$
35	4	61	$Mn_2O_3 + Ta_2O_5$

Ternäre Einwaagen (1000°C)

Atomprozent

Mn	Ta	O	röntgenographisches Ergebnis
30	16	54	Ko + CoI
25	17	58	Ko + CoI
29	14	57	MnO + Ko
49	2	49	MnO + Ko
37	13	50	MnO + Ko
46	5	49	MnO + Ko
42	8	50	MnO + Ko
45	7	48	MnO + Ko
35	11	54	MnO + Ko

Atomprozent

Mn	Ta	0	röntgenographisches Ergebnis
30	12	58	Ko + Col
30	12,5	57,5	Ko + Col
30	16	54	Ko + Col
31	10,5	58,5	Ko + Col + Mn_3O_4
31	11	58	Ko
31	11,5	57,5	Ko + Col + Mn_3O_4
31	15	54	Ko + Col
32	10,5	57,5	Ko + MnO
32	11,5	56,5	Ko + Col
33	10	57	Ko + MnO
34	10	56	Ko + Mn
35	11	54	Ko + Mn + $TaMn_2$
36	8	56	Ko + MnO + Mn
37	13	50	Ko + $TaMn_2$
38	11	51	Ko + Mn + $TaMn_2$
42	8	50	Ko + MnO + Mn
3	26	71	Col + Ta_2O_5
3	27	70	Col + Ta_2O_5 + Ta
5	25	70	Col + Ta_2O_5
6	24	70	Col + Ta_2O_5
8	24	68	Col + Ta_2O_5 + Ta
9	22	69	Col + Ta_2O_5
9,5	22,5	68	Col + Ta_2O_5
10	23	67	Col + Ta_2O_5 + Ta
10,5	23	66,5	Col + Ta_2O_5 + Mn_2O_3
11	22	67	Col
11	23	66	Col + Ta + $TaMn_2$
11,5	21	67,5	Col + Ta_2O_5 + Mn_2O_3
11,5	22	66,5	Col + Ta + $TaMn_2$
12,5	20	67,5	Col + Ta_2O_5 + Mn_2O_3

Atomprozent

Mn	Ta	O	röntgenographisches Ergebnis
15	30	55	Col + Ta
20	45	35	Col + Ta + TaMn ₂
40	50	10	Col + Ta + TaMn ₂
5	30	65	Ta ₂ O ₅ + Col + Ta
5	50	45	Ta ₂ O ₅ + Col + Ta
15	75	10	Ta + TaMn ₂ + Col
35	20	45	Ko + Col
50	10	40	Mn + Ko
65	10	25	Mn + Ko + TaMn ₂
80	10	10	Mn + Ko + TaMn ₂
45	5	50	Mn + MnO + Ko
55	5	40	Mn + MnO + Ko
40	4	56	MnO + Mn ₃ O ₄ + Ko
36,5	3,5	60	Mn ₃ O ₄ + Mn ₂ O ₃ + Col
25	13	62	Mn ₃ O ₄ + Ko + Col
25	17	58	Ko + Col
27	21	52	Ko + Col
27	22	51	Ko + Col
28	12,5	59,5	Ko + Col
28	21	51	Ko + Col
29	11,5	59,5	Ko + Col
29	12,5	58,5	Ko + Col
29	14	57	Ko + Col
30	10,5	59,5	Ko + Col + Mn ₃ O ₄
30	11	59	Ko + Col + Mn ₃ O ₄

Atomprozent

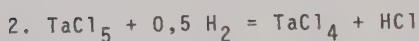
Mn	Ta	O	röntgenographisches Ergebnis
12,5	21	66,5	Col
12,5	22	65,5	Col + Ta + TaMn ₂
12,5	23	64,5	Col + Ta + TaMn ₂
13	21	66	Col
13,5	20	66,5	Col + Mn ₂ O ₃
13,5	21	65,5	Col + Ko + TaMn ₂
14	20,5	65,5	Col + Ko
14,5	21	64,5	Col + Ko + TaMn ₂
15	20	65	Col + Ko + TaMn ₂
16	21	63	Col + Ko + TaMn ₂
30	15	55	Ko + Col
27	21	52	Ko + Col
27	22	51	Ko + Col
28	21	51	Ko + Col
46	7	47	Ko + MnO
44	5	51	Ko + MnO
38	11	51	MnO + Ko

2. Tabellarische Auflistung des dekadischen Logarithmus
der Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen 1-136
zwischen 25°C und 1000°C

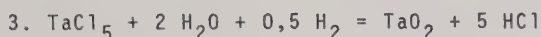
Sprünge in den Werten einzelner Reaktionen sind durch
Phasenumwandlungen einer oder mehrerer an der Reaktion
beteiligter Verbindungen bedingt.



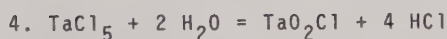
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	26,6	600	9,4
100	21,1	700	8,4
200	17,6	800	7,6
300	14,6	900	6,9
400	12,4	1000	6,3
500	10,7		



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-21,8	600	-2,0
100	-13,9	700	-1,6
200	- 7,3	800	-1,2
300	- 4,3	900	-0,9
400	- 3,3	1000	-0,7
500	- 2,6		



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-99,2	600	-18,4
100	-70,2	700	-15,0
200	-46,2	800	-12,3
300	-32,2	900	-10,0
400	-23,1	1000	- 8,1
500	-22,7		



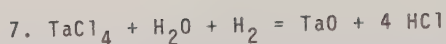
Temperatur(°C)	log k_p
25	19,8
100	21,7
200	22,8
300	22,1



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-125	600	-26,8
100	- 91,7	700	-22,3
200	- 64,2	800	-18,7
300	- 47,7	900	-15,7
400	- 37,1	1000	-13,2
500	- 32,4		



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-11,2	600	4,2
100	- 3,4	700	4,2
200	3,0	800	4,3
300	5,7	900	4,3
400	6,6	1000	4,3
500	4,1		



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-103	600	-24,7
100	- 77,8	700	-20,7
200	- 56,9	800	-17,5
300	- 43,4	900	-14,8
400	- 33,7	1000	-12,5
500	- 29,8		



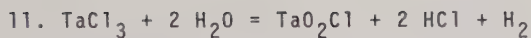
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	10,6	600	6,2
100	10,5	700	5,8
200	10,2	800	5,5
300	10,0	900	5,2
400	9,9	1000	5,0
500	6,7		



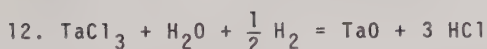
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	- 77,4	600	-21,5
100	- 56,3	700	-13,4
200	- 39,0	800	-11,1
300	- 27,9	900	- 9,1
400	- 19,8	1000	- 7,4
500	- 20,1		



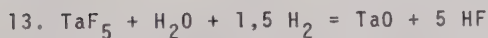
Temperatur(°C)	log k_p
25	41,6
100	35,6
200	30,1
300	26,4



Temperatur(°C)	log k_p
25	34,0
100	30,7
200	27,4
300	25,1



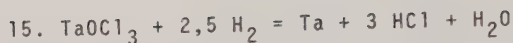
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-110	600	-23,7
100	- 82,7	700	-19,2
200	- 63,1	800	-15,6
300	- 44,7		
400	- 34,1		
500	- 29,3		



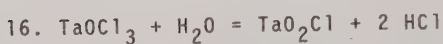
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-151	600	-36,2
100	-113	700	-30,7
200	- 81,8	800	-26,2
300	- 62,3	900	-22,6
400	- 49,4	1000	-19,4
500	- 43,2		



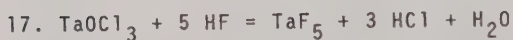
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	47,3	600	16,8
100	41,8	700	15,4
200	36,5	800	13,9
300	32,7	900	12,7
400	30,5	1000	11,6
500	19,4		



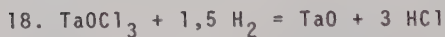
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-38,0	600	-11,2
100	-31,2	700	- 9,5
200	-25,2	800	- 8,2
300	-21,2	900	- 7,0
400	-18,4	1000	- 6,1
500	-13,2		



Temperatur(°C)	log k_p
25	31,0
100	25,1
200	19,9
300	16,4



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	37,8	600	5,2
100	24,5	700	4,1
200	14,6	800	3,3
300	8,9	900	2,6
400	5,8	1000	1,9
500	6,6		



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-114	600	-30,2
100	- 88,2	700	-25,7
200	- 66,8	800	-22,1
300	- 52,8	900	-19,1
400	- 43,0	1000	-16,6
500	- 35,8		



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-88,1	600	-22,6
100	-66,8	700	-19,2
200	-49,2	800	-16,5
300	-37,8	900	-14,2
400	-29,7	1000	-12,3
500	-26,8		



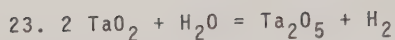
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	126	600	27,8
100	91,3	700	23,4
200	63,8	800	19,8
300	46,8	900	16,9
400	35,5	1000	14,4
500	33,4		



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	85,0	600	15,3
100	61,2	700	11,9
200	41,7	800	9,2
300	29,2		
400	20,1		
500	19,7		



Temperatur(°C)	log k_p
25	119
100	91,9
200	69,1
300	54,2



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	223	600	62,7
100	175	700	54,0
200	135	800	47,0
300	108	900	41,1
400	89,9	1000	36,3
500	73,0		



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	25,5	600	8,3
100	21,5	700	7,3
200	17,9	800	6,4
300	15,5	900	5,7
400	13,9	1000	5,1
500	9,7		



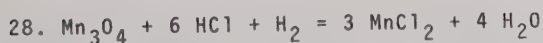
Temperatur(°C)	log k_p
25	144
100	113
200	87
300	69,8



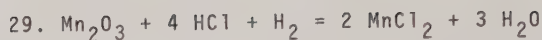
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	43,8	600	9,8
100	33,7	700	8,4
200	24,9	800	7,2
300	19,2	900	6,2
400	15,2	1000	5,4
500	12,2		



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	22,3	600	2,6
100	15,3	700	2,0
200	9,5	800	1,5
300	5,7	900	1,2
400	2,9	1000	0,8
500	3,8		



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	75,0	600	12,4
100	51,7	700	10,6
200	32,7	800	9,3
300	20,4	900	8,0
400	11,1	1000	6,9
500	16,3		



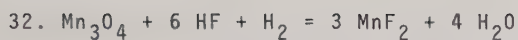
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	59,7	600	11,7
100	41,9	700	10,2
200	27,3	800	9,0
300	18,2	900	8,0
400	10,8	1000	7,1
500	14,7		



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	35,6	600	7,3
100	27,1	700	5,7
200	19,9	800	4,4
300	15,2	900	3,2
400	11,8	1000	2,3
500	9,3		



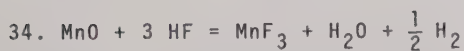
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	14,1	600	+0,03
100	8,8	700	-0,7
200	4,5	800	-1,3
300	1,6	900	-1,8
400	-0,5	1000	-2,3
500	+0,9		



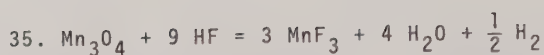
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	50,4	600	4,9
100	32,3	700	2,6
200	17,7	800	0,7
300	8,2	900	-1,0
400	0,9	1000	-2,5
500	7,6		



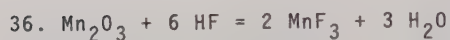
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	43,3	600	6,7
100	28,9	700	4,9
200	17,3	800	3,3
300	9,8	900	2,0
400	4,0	1000	0,8
500	8,8		



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	- 1,6	600	-8,6
100	- 4,7	700	-9,0
200	- 7,3	800	-9,3
300	- 8,9	900	-9,6
400	-10,3	1000	-9,8
500	- 8,2		



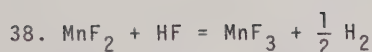
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	3,4	600	-21,1
100	- 8,3	700	-22,3
200	-17,5	800	-23,3
300	-23,5	900	-24,2
400	-28,4	1000	-25,0
500	-19,8		



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	12,0	600	-10,7
100	1,9	700	-11,7
200	- 6,2	800	-12,6
300	-11,3	900	-13,5
400	-15,5	1000	-14,2
500	- 9,4		



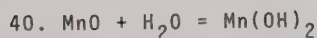
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	19,9	600	-1,4
100	13,6	700	-2,6
200	8,2	800	-3,6
300	4,6	900	-4,5
400	2,0	1000	-5,2
500	0,12		



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-15,7	600	-8,7
100	-13,5	700	-8,3
200	-11,7	800	-8,0
300	-10,6	900	-7,7
400	- 9,7	1000	-7,5
500	- 9,1		



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-8,2	600	-2,5
100	-6,5	700	-2,7
200	-5,0	800	-2,9
300	-4,1	900	-3,0
400	-3,4	1000	-3,1
500	-2,9		



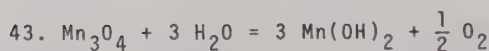
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	15,0	600	2,4
100	12,2	700	1,7
200	10,0	800	0,9
300	8,8	900	0,1
400	7,6	1000	-0,3
500	3,6		



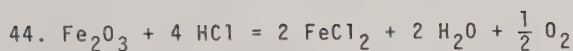
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	7,3	600	0,1
100	3,1	700	0,3
200	-0,5	800	0,7
300	-3,1	900	1,0
400	-4,8	1000	1,1
500	0,1		



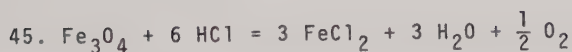
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-0,9	600	-2,4
100	-3,4	700	-2,4
200	-5,5	800	-2,2
300	-7,1	900	-2,0
400	-8,2	1000	-2,0
500	-2,7		



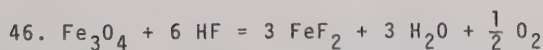
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	10,9	600	0,1
100	10,8	700	-0,7
200	11,1	800	-2,1
300	11,9	900	-3,3
400	11,6	1000	-3,9
500	1,9		



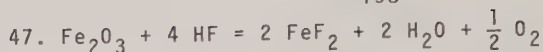
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	- 6,3	600	-7,5
100	- 9,2	700	-7,2
200	-11,1	800	-6,4
300	-12,2	900	-5,8
400	-13,3	1000	-5,3
500	- 7,8		



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	7,7	600	-7,9
100	- 0,6	700	-7,9
200	- 6,9	800	-7,3
300	-10,7	900	-6,9
400	-13,8	1000	-6,6
500	- 6,7		



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	5,0	600	-8,2
100	0,7	700	-8,5
200	- 6,2	800	-8,8
300	-10,4	900	-9,2
400	-19,5	1000	-9,6
500	- 6,9		



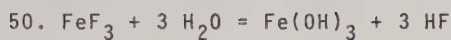
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	- 4,9	600	-7,7
100	- 8,3	700	-7,6
200	-10,6	800	-7,4
300	-12,0	900	-7,3
400	-13,2	1000	-7,3
500	- 7,9		



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	18,6	600	1,1
100	12,0	700	0,3
200	6,7	800	-0,3
300	3,3	900	-0,8
400	0,8	1000	-1,3
500	2,0		



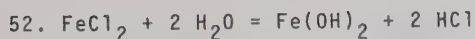
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-190	600	-61,8
100	-151	700	-54,9
200	-118	800	-49,4
300	- 96,4	900	-44,8
400	- 81,4	1000	-40,9
500	- 70,3		



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-1,3	600	-6,5
100	0,9	700	-7,2
200	2,1	800	-7,8
300	2,6	900	-8,3
400	3,3	1000	-8,7
500	-5,5		



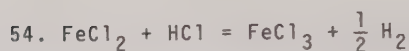
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	18,8	600	5,5
100	12,2	700	5,4
200	7,2	800	5,2
300	4,0	900	5,1
400	2,2	1000	5,0
500	6,1		



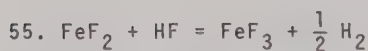
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-18,1	600	-5,6
100	-11,8	700	-5,6
200	- 6,9	800	-5,7
300	- 3,9	900	-5,9
400	- 1,6	1000	-6,0
500	- 6,1		



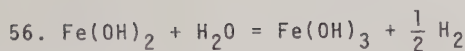
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	0,4	600	-0,1
100	0,4	700	-0,2
200	0,2	800	-0,5
300	0,1	900	-0,8
400	0,02	1000	-1,0
500	-0,04		



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-27,0	600	-5,5
100	-20,5	700	-4,7
200	-14,9	800	-4,2
300	-11,4	900	-3,8
400	- 8,8	1000	-3,5
500	- 7,0		



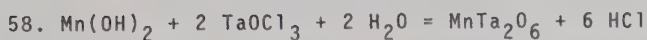
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-22,1	600	-3,7
100	-16,5	700	-3,0
200	-11,8	800	-2,4
300	- 8,7	900	-1,8
400	- 6,6	1000	-1,4
500	- 5,0		



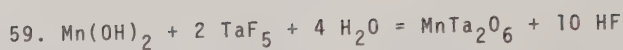
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-4,7	600	-4,7
100	-3,4	700	-4,8
200	-2,6	800	-4,9
300	-1,8	900	-4,7
400	-1,7	1000	-5,1
500	-4,5		



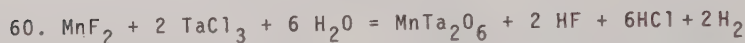
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	17,9	600	1,1
100	11,5	700	0,5
200	6,4	800	0,2
300	3,2	900	-0,1
400	0,7	1000	-0,3
500	2,1		



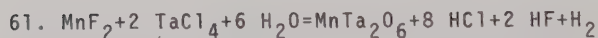
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	43,0	600	19,1
100	38,7	700	17,4
200	34,1	800	16,0
300	30,6	900	15,0
400	28,7	1000	14,0
500	21,1		



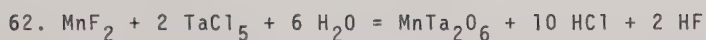
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-32,6	600	8,7
100	-10,3	700	9,1
200	4,8	800	9,5
300	12,8	900	9,9
400	17,2	1000	10,1
500	7,9		



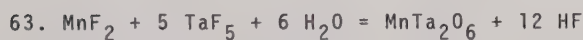
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	50,0	600	36,1
100	53,3	700	34,4
200	54,7	800	33,0
300	55,1	900	
400	56,0	1000	
500	38,2		



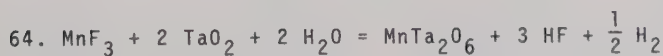
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	65,1	600	34,6
100	63,2	700	31,4
200	60,1	800	29,2
300	57,7	900	27,4
400	56,5	1000	26,1
500	37,3		



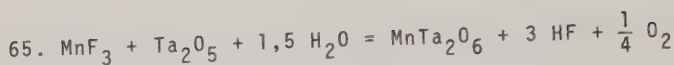
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	21,5	600	29,9
100	35,4	700	28,3
200	45,6	800	26,7
300	49,1	900	25,6
400	50,1	1000	24,6
500	32,0		



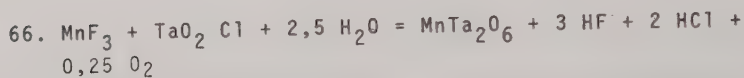
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-31,7	600	11,1
100	- 6,9	700	11,5
200	10,4	800	11,6
300	19,9	900	11,8
400	25,3	1000	12,1
500	10,6		



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	236	600	74,4
100	190	700	66,6
200	150	800	59,3
300	124	900	53,3
400	106	1000	48,4
500	92,8		

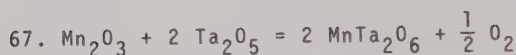


Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-8,9	600	7,4
100	-2,0	700	7,4
200	3,4	800	7,4
300	6,8	900	7,5
400	9,3	1000	7,5
500	6,6		



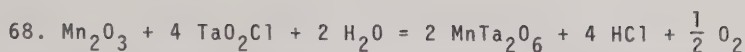
Temperatur(°C)	log k_p
----------------	-----------

25	-23,5
100	-10,4
200	0,08
300	6,7

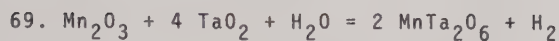


Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
----------------	-----------	----------------	-----------

25	-5,8	600	4,1
100	-2,2	700	3,1
200	0,6	800	2,2
300	2,2	900	1,4
400	3,2	1000	0,8
500	3,7		



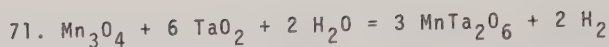
Temperatur(°C)	log k_p
25	-35,1
100	-18,9
200	- 6,0
300	2,0



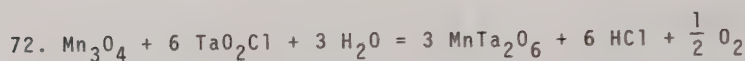
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	483	600	140
100	380	700	121
200	293	800	106
300	237	900	93,0
400	197	1000	82,5
500	164		



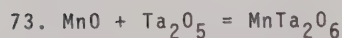
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-2,1	600	7,0
100	1,5	700	5,2
200	4,2	800	3,6
300	5,6	900	2,3
400	6,4	1000	1,2
500	6,8		



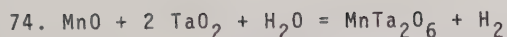
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	710	600	205
100	559	700	178
200	432	800	155
300	348	900	136
400	290	1000	120
500	240		



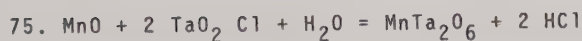
Temperatur(°C)	log k_p
25	-46,0
100	-23,6
200	- 5,7
300	5,4



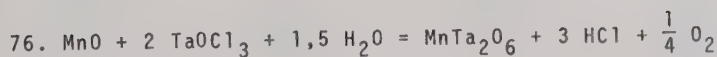
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	10,5	600	4,7
100	9,1	700	3,7
200	7,7	800	2,8
300	6,7	900	2,0
400	5,9	1000	1,4
500	5,3		



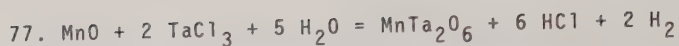
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	234	600	66,8
100	185	700	57,6
200	143	800	50,0
300	115	900	43,7
400	95,7	1000	38,5
500	73,3		



Temperatur(°C)	log k_p
25	- 4,0
100	0,7
200	4,4
300	6,6



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	64,9	600	14,2
100	51,6	700	11,2
200	39,9	800	8,6
300	32,1	900	6,5
400	26,7	1000	4,8
500	18,0		



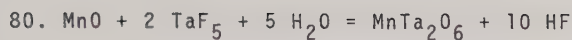
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	64,1	600	36,1
100	62,1	700	33,8
200	59,1	800	31,6
300	56,7		
400	55,5		
500	39,1		



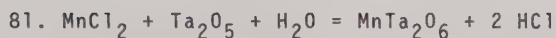
Temperatur(°C)	log k	Temperatur(°C)	log k
25	79,2	600	34,0
100	72,0	700	30,7
200	64,6	800	27,9
300	59,3	900	25,6
400	54,4	1000	23,7
500	38,2		



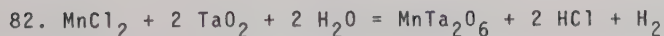
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	35,6	600	30,0
100	44,1	700	27,6
200	50,1	800	25,4
300	50,7	900	23,7
400	49,5	1000	22,3
500	32,9		



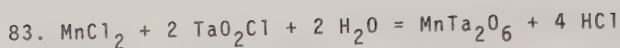
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-17,6	600	11,1
100	1,9	700	10,8
200	14,8	800	10,3
300	21,5	900	10,0
400	24,8	1000	9,8
500	11,5		



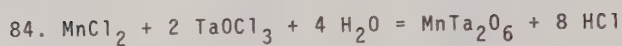
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-11,6	600	2,2
100	- 6,2	700	1,7
200	- 1,8	800	1,2
300	1,0	900	0,8
400	0,5	1000	0,5
500	1,5		



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	212	600	65,2
100	169	700	55,7
200	133	800	48,5
300	109	900	40,5
400	92,9	1000	37,7
500	74,5		



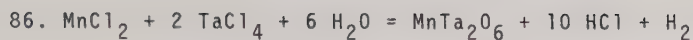
Temperatur(°C)	log k_p
25	-26,3
100	-14,5
200	-5,1
300	0,9



Temperatur(°C)	log k	Temperatur(°C)	log k
25	35,7	600	19,0
100	35,6	700	17,1
200	34,7	800	15,3
300	33,7	900	13,9
400	33,4	1000	12,9
500	20,9		



Temperatur(°C)	log k	Temperatur(°C)	log k
25	41,8	600	33,6
100	46,8	700	31,8
200	49,7	800	30,1
300	51,0		
400	52,6		
500	35,3		



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	56,9	600	31,5
100	56,7	700	28,8
200	55,1	800	26,3
300	53,6	900	24,4
400	53,1	1000	22,9
500	34,4		



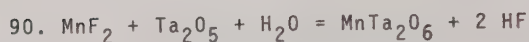
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	13,3	600	27,4
100	28,9	700	25,6
200	40,6	800	23,9
300	45,0	900	22,6
400	46,7	1000	21,5
500	29,6		



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-39,9	600	8,6
100	-13,4	700	8,8
200	5,4	800	8,8
300	15,8	900	8,8
400	21,9	1000	9,0
500	7,7		



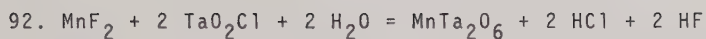
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	43,9	600	21,5
100	42,1	700	19,8
200	39,8	800	18,2
300	37,8	900	17,0
400	36,8	1000	16,0
500	23,8		



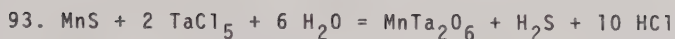
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-3,4	600	4,7
100	0,3	700	4,4
200	3,2	800	4,1
300	5,0	900	3,8
400	6,4	1000	3,7
500	4,4		



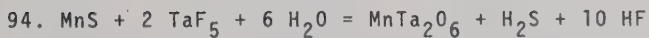
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	220	600	66,7
100	176	700	58,3
200	138	800	51,3
300	113	900	45,6
400	96,3	1000	40,9
500	77,4		



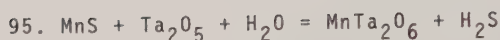
Temperatur(°C)	log k_p
25	-18,1
100	- 8,0
200	- 0,1
300	4,9



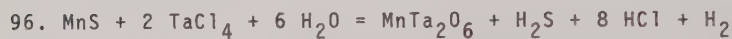
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	24,5	600	26,8
100	36,7	700	24,7
200	45,5	800	22,8
300	48,0	900	21,3
400	48,0	1000	20,0
500	29,4		



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-28,7	600	8,0
100	- 5,5	700	7,9
200	10,3	800	7,7
300	18,8	900	7,5
400	23,2	1000	7,5
500	8,0		



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-0,5	600	1,6
100	+1,7	700	0,8
200	3,2	800	0,1
300	3,9	900	-0,5
400	4,3	1000	-0,1
500	1,8		



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	68,1	600	30,9
100	64,5	700	27,9
200	60,1	800	25,2
300	56,5	900	23,1
400	54,4	1000	21,4
500	34,7		



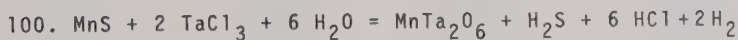
Temperatur(°C)	log k	Temperatur(°C)	log k
25	223	600	63,6
100	177	700	54,8
200	138	800	47,3
300	112	900	41,3
400	94,2	1000	36,2
500	74,9		



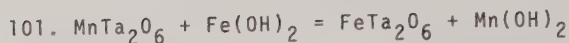
Temperatur(°C)	log k_p
25	-15,1
100	- 6,7
200	- 0,1
300	+ 3,8



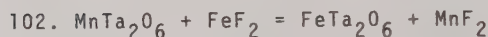
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	46,9	600	18,4
100	43,5	700	16,2
200	39,6	800	14,2
300	36,6	900	12,6
400	34,7	1000	11,4
500	21,3		



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	52,9	600	33,0
100	54,7	700	30,9
200	54,6	800	29,0
300	54,6		
400	53,9		
500	35,7		



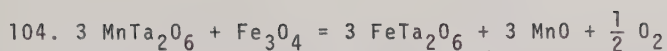
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-14,3	600	2,9
100	- 9,5	700	3,9
200	- 5,0	800	4,8
300	- 1,7	900	5,3
400	0,3	1000	5,9
500	1,7		



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-33,9	600	-5,1
100	-25,1	700	-3,8
200	-17,7	800	-2,6
300	-12,9	900	-1,8
400	- 9,5	1000	-1,1
500	- 7,0		



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-100,2	600	-16,3
100	- 75,2	700	-12,1
200	- 53,8	800	- 8,1
300	- 39,6	900	- 5,2
400	- 29,4	1000	- 3,0
500	- 21,6		



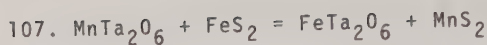
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-134	600	-23,5
100	-101	700	-17,9
200	- 72,7	800	-12,8
300	- 54,0	900	- 8,9
400	- 40,6	1000	- 5,9
500	- 30,6		



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	- 49,0	600	-10,5
100	- 37,4	700	- 8,5
200	- 27,6	800	- 6,7
300	- 21,2	900	- 5,3
400	- 16,6	1000	- 4,3
500	- 13,2		



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	- 28,2	600	- 3,6
100	- 20,5	700	- 2,4
200	- 14,0	800	- 1,2
300	- 10,1	900	- 0,3
400	- 7,1	1000	- 0,3
500	- 5,2		



Temperatur(°C)	log k_p
25	-38,5
100	-28,5
200	-20,2
300	-14,7
400	-10,9
500	- 8,1



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-25,0	600	-2,6
100	-18,2	700	-1,3
200	-12,5	800	-0,3
300	- 8,7	900	0,5
400	- 6,1	1000	1,1
500	- 4,1		



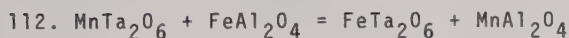
Temperatur(°C)	log k_p
25	-22,7
100	-16,4
200	-11,1
300	- 7,7
400	- 5,3
500	- 3,5



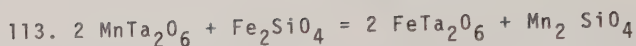
Temperatur(°C)	log k_p
25	-26,2
100	-19,1
200	-13,2
300	- 9,3
400	- 6,6
500	- 4,6



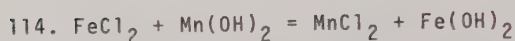
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-21,1	600	9,2
100	-11,8	700	10,8
200	- 4,1	800	12,2
300	1,0	900	13,3
400	4,6	1000	14,1
500	7,2		



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-25,9	600	-4,1
100	-20,0	700	-2,6
200	-14,8	800	-1,1
300	-11,1	900	0,1
400	- 8,3	1000	1,1
500	- 6,0		



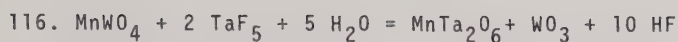
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-54,3	600	-6,0
100	-39,6	700	-3,6
200	-27,2	800	-1,2
300	-19,1	900	0,5
400	-13,5	1000	1,8
500	- 9,3		



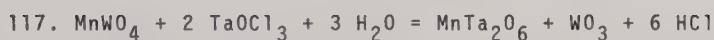
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-10,8	600	-5,5
100	- 8,7	700	-5,3
200	- 7,4	800	-5,0
300	- 7,0	900	-4,8
400	- 6,3	1000	-4,8
500	- 5,9		



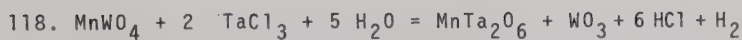
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	20,0	600	- 8,6
100	12,5	700	-10,3
200	6,0	800	-11,8
300	1,7	900	-12,9
400	-1,2	1000	-13,8
500	-6,5		



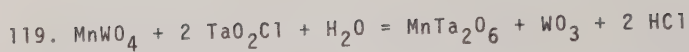
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-114	600	-28,2
100	- 77,6	700	-25,3
200	- 50,0	800	-23,2
300	- 33,7	900	-21,3
400	- 23,6	1000	-19,6
500	- 31,8		



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-38,8	600	-17,7
100	-28,6	700	-17,0
200	-20,7	800	-16,6
300	-15,8	900	-16,2
400	-12,1	1000	-15,7
500	-18,5		



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-32,7	600	-3,2
100	-17,4	700	-2,3
200	- 5,7	800	-1,8
300	1,5		
400	7,1		
500	- 4,2		



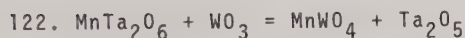
Temperatur(°C)	log k_p
25	-100,8
100	- 82,4
200	- 60,5
300	- 48,6



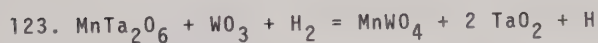
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-17,6	600	-5,3
100	- 7,5	700	-5,4
200	- 0,25	800	-5,6
300	4,1	900	-5,7
400	7,6	1000	-5,7
500	- 5,1		



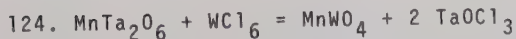
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	61,2	600	9,3
100	35,3	700	8,5
200	14,8	800	8,0
300	4,5	900	7,5
400	-1,1	1000	7,1
500	10,4		



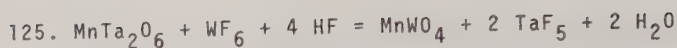
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	86,1	600	34,6
100	70,4	700	32,4
200	57,2	800	30,7
300	48,6	900	29,3
400	42,5	1000	28,0
500	38,0		



Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-137	600	-27,5
100	-105	700	-21,6
200	- 77,7	800	-16,5
300	- 59,8	900	-12,5
400	- 47,3	1000	- 9,2
500	- 35,0		



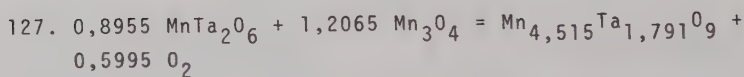
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-10,7	600	17,2
100	- 2,2	700	18,6
200	5,0	800	19,9
300	9,6	900	20,9
400	12,9	1000	21,7
500	15,3		



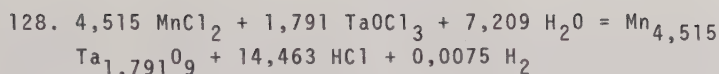
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	37,5	600	18,6
100	25,1	700	18,9
200	17,2	800	19,3
300	13,5	900	19,5
400	12,6	1000	19,6
500	18,2		



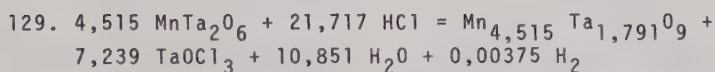
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	26,3	600	-5,4
100	16,6	700	-7,1
200	8,5	800	-8,5
300	3,2	900	-9,7
400	0,5	1000	-10,5
500	-3,3		



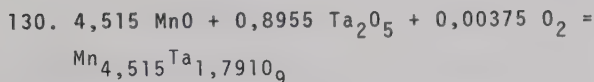
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	24,5	600	6,4
100	20,0	700	5,0
200	15,8	800	3,6
300	12,7	900	2,4
400	10,2	1000	1,5
500	8,1		



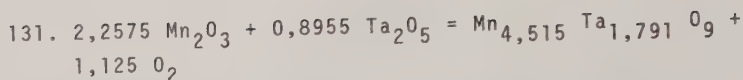
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	18,1	600	23,8
100	28,9	700	21,0
200	38,4	800	18,2
300	40,5	900	16,0
400	44,2	1000	14,3
500	24,7		



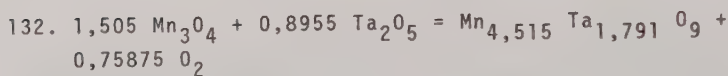
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	-144	600	-62,7
100	-134	700	-57,3
200	-121	800	-52,0
300	-113	900	-47,5
400	-108	1000	-44,9
500	- 71		



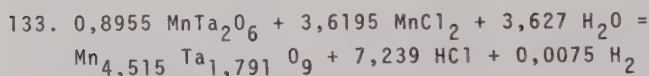
Temperatur(°C)	log k_p	Temperatur(°C)	log k_p
25	75,2	600	19,4
100	59,2	700	15,3
200	45,4	800	11,7
300	36,0	900	8,7
400	29,1	1000	6,2



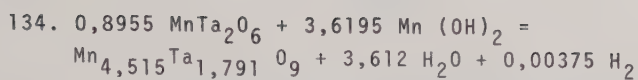
Temperatur(°C)	log k _p	Temperatur(°C)	log k _p
25	14,0	600	7,2
100	13,3	700	5,3
200	12,1	800	4,2
300	10,8	900	2,9
400	9,6	1000	1,9
500	8,4		



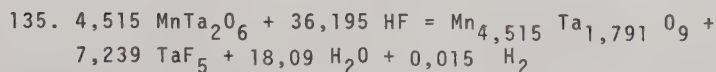
Temperatur(°C)	log k _p	Temperatur(°C)	log k _p
25	24,0	600	8,6
100	20,5	700	6,7
200	17,1	800	4,8
300	14,5	900	3,2
400	12,2	1000	1,9
500	10,3		



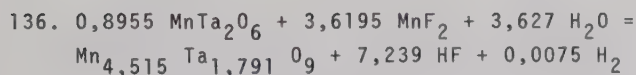
Temperatur(°C)	log k _p	Temperatur(°C)	log k _p
25	-15,4	600	5,8
100	- 4,3	700	4,8
200	4,1	800	3,5
300	9,2	900	2,6
400	13,3	1000	1,9
500	5,1		



Temperatur(°C)	log k _p	Temperatur(°C)	log k _p
25	11,7	600	6,2
100	6,7	700	5,8
200	2,2	800	6,0
300	-1,8	900	6,3
400	-4,0	1000	6,0
500	5,7		



Temperatur(°C)	log k _p	Temperatur(°C)	log k _p
25	+ 129	600	- 25,2
100	+ 44	700	- 27,1
200	- 15,3	800	- 28,1
300	- 48,0	900	- 29,3
400	- 66,1	1000	- 30,5
500	- 23,1		



Temperatur(°C)	log k _p	Temperatur(°C)	log k _p
25	14,3	600	14,9
100	19,1	700	14,4
200	22,2	800	13,9
300	24,0	900	13,5
400	25,6	1000	13,3
500	15,6		

F. LITERATURVERZEICHNIS

- ALCOCK, C. B. (1967): Electromotive force measurements in high temperature systems - Proc.Nuffield Research Group, Imperial College, London
- ANDERSON, J.S. (1968): The thermodynamics and theory of nonstoichiometric compounds - Proc.Chem. Soc. 1, 1-76
- ARUGA, A., TAKIZAKI, E., NAKAI, I., SUGITANI, Y.(1985): Structure of iron dinobium Hexaoxide, FeNb_2O_6 , an example of metal disordered trirutile. structure. - Acta Cryst. C 41, 663-665.
- BAILEY, J.C. (1977): Fluorine in granitic rocks and melts: A review.-Chemical Geology 19, 1-42.
- BELFORD, T.N., ALCOCK, C.B. (1964): Thermodynamics and solubility of Oxygen in liquid metals from emf-measurements involving solid electrolytes - Trans.Faraday Soc. 60, 822-835.
- BELFORD, T.N., ALCOCK, C.B. (1965): Thermodynamics and solubility of Oxygen in liquid metals from emf-measurements involving solid electrolytes - Trans.Faraday Soc. 61, 433-453.
- BERTAUD, F., CORLISS, L., FORRAT, F., ALEONARD, R., PANTHENET, R. (1961): Etude des Niobates et Tantalats de Metaux de Transition bivalente.- Phys. Chem. Solids 21, 234-251
- BODIOT, D. (1968): Comparison of niobium and tantalum compounds between their pentoxides and the oxides SnO_2 , CeO_2 , UO_2 and Mn_2O_3 .-Rev.Chim. Mineral. 5, 569-607.
- BRANDT, K. (1943): X-ray studies on ABO_4 -compounds of rutile type and AB_2O_6 compounds of columbite type.-Arkiv Kemi, Min, Geol., 17A, No.15, 1-8

- CERNY, P., GOAD, B.E., HAWTHORNE, F.C., CHAPMAN, R. (1986): Fractionation trends of the Nb- and Ta-bearing oxide minerals in the Greer Lake pegmatitic granite and its pegmatite aureole, southeastern Manitoba.-Am.Miner. 71, 501-517
- CERNY, P., ERCIT, T.S. (1985): Some recent advances in the mineralogy and geochemistry of Nb and Ta in rare-element granitic pegmatites.-Bull. Miner. 108
- CHARETTE, G.G., FLENGAS, S.N. (1968): Thermodynamic properties of the Oxides of Fe, Ni, Pb, Cu and Mn by emf-measurements - J. El. Chem. Soc. 115, 796-804
- CHERNYSHEV, L.V., IVANOVA (1969): Solubility products of solid phases of variable composition and their geochemical significance.-Geochemistry Intern. 6, 487-492
- CRISS, C., COBBLE, J.W. (1964): The thermodynamic properties of high temperature aqueous solutions - J.Am.Chem.Soc. 86, 5385-5390
- DITTMER, G., NIEMANN, U. (1985): Heterogenous reactions and chemical transport of tantalum with chlorine and bromine.-Philips J. Res. 40, 55-71
- FISCHER u.a. (1972): A new family of magnetoelectric materials $A_2M_4O_9$ (A= Ta, Nb, M=Mn, Co).-Solid State Comm. 10, 1127
- GARRELS, R.M. & CHRIST, C.L. (1965): Solutions, minerals and equilibria - Harper & Row, New York
- GATEHOUSE, B., WADSLEY, A.D. (1964): The crystal structure of the high temperature form of niobium pentoxide.-Acta Cryst. 17, 1545-1560

- GAUPP, R., MÖLLER, P., MORTEANI, G. (1984): Tantal-Pegmatite. Geologische, petrologische und geochemische Untersuchungen.-Monograph Series on Mineral Deposits Nr. 23. Berlin-Stuttgart
- GMELINS's Handbuch der anorganischen Chemie Bd. Nr. 50 (1969) Verlag Chemie, Weinheim
- GORZHEVSKAYA, S.A., GREKULOVA, L.A., SIDORENKO, G.A. (1966): Synthetic columbite and tantalite of binary composition.-Dokl.Akad.Sci. USSR 173, 104-107
- GRAHAM, J., THORNBUR, M.R. (1974): The crystal chemistry of complex niobium and tantalum oxides. 1. Structural classification and MO_2 -phase.-Am.Miner. 59, 1026-1039
- GRAHAM, J., THORNBUR, M.R. (1974): The crystal chemistry of complex niobium and tantalum oxides. 2. Composition and structure of Wodginite.-Am.Miner 59, 1040-1044
- GRAHAM, J. (1974): Crystal chemistry of complex niobium and tantalum oxides. 3. Relations between M,T, and M'Fergusonite structures.-Am.Miner. 59, 1045-1046
- HAHN jr., W.C., MUAN, A. (1960): Studies in the system Mn-O. The Mn_2O_3 - Mn_3O_4 and Mn_3O_4 -MnO equilibria.-Am.J.Sci. 258, 66-78
- HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS 1974/75
- HANSEN, M. (1958): Constitution of binary alloys - Mc. Graw Hill, New York
- HELGESON, H.C. (1967): Thermodynamics of complex dissociation in aqueous solution at elevated temperatures. - J.Phys.Chem. 71, 10, 3121-3136

- HELGESON, H.C., BROWN, T.H., NIGRINI, A., JONES, T.A. (1970): calculation of mass transfer in geochemical processes involving aqueous solutions - *Geochim. et Cosmochim. Acta* 34, 569-592
- HOCHLEITNER, R. (1979): Untersuchung der Mischbarkeiten und Stabilitäten in der Wolframitgruppe, ausgehend vom System FeWO_4 - MnWO_4 unter hydrothermalen Bedingungen - Diplomarbeit, LMU, München
- JOHANNES, W. (1969): Magnesit-Mischkristallbildung im System Mg^{2+} - Fe^{2+} - CO_3^{2+} - Cl_2^{2-} - H_2O . - *Contr. Miner. a. Petrol.* 21, 311-318
- JUNGE, W., HENTSCHE, U. RATH, R. (1985): Chemical and optical properties of columbites. - *N. Jb. Miner. Abh.* , 113-121
- KAWAJIRI, K., YAMASKI, Y., SUGITANI, Y. (1978): Flux growth of AB_2O_6 type oxides and the solid solution range of ANb_2O_6 - ATa_2O_6 -system. - *Nippon Kagaku Kaishi* 9, 1244-1248 (in japanischer Sprache)
- KIUKKOLA, K., WAGNER, C. (1957): Measurements on galvanic cells involving solid electrolytes - *J. electrochem. Soc.* 104, 308-316 und 379-387
- KNACKE, O., BARIN, J., KUBASCHEWSKI, O. (1973): Thermochemical properties of inorganic substances. Berlin, Heidelberg, New York
- KNACKE, O., BARIN, J., KUBASCHEWSKI, O. (1977): Thermochemical properties of inorganic substances. Supplement I. Berlin, Heidelberg, New York
- KOMKOV, A.J. (1970): Relationship between the x-ray constants of columbites and composition. - *Dokl. Akad. Sci. USSR* 195, 117-119

- LAHTI, S.J., JOHANSON, B., VIKUNEN, M. (1983): Contributions to the chemistry of tapiolite-manganotapiolite, a new mineral.-Bull.Geol.Soc. Finland 55, 101-109
- LEBKÜCHNER-NEUGEBAUER, J. (1984): Elektrochemische Untersuchungen an Phasen im System Fe-Ta-O bei Temperaturen bis 1000°C und definierten Sauerstoffpartialdrücken. - Dissertation Universität München
- LEBKÜCHNER-NEUGEBAUER, J., SCHRÖCKE, H. (1987): Elektrochemische Untersuchungen im System Fe-Ta-O. In Vorbereitung
- LEVIN, E.M., ROBBINS, C.R., McMURDIE, H.F. (1969): Phase diagrams for ceramists - Nat.Bur.Stand, Am.Ceram.Soc.Inc., Columbus, Ohio
- MOREAU, J., TRAMASURE, G. (1965): Contribution à l'étude des séries columbite-tantalite et tapiolite-mossite.-Ann.Soc.Geol.Belg. 88, 8781-8790
- OTTO, E.M. (1964): Equilibrium pressures of oxygen over Mn_2O_3 - Mn_3O_4 at various temperatures.-J.Electrochem. Soc. 111, 88-92
- PANKRATZ, L.B. (1982): Thermodynamic properties of Elements and Oxides - U.S. Dep.Int., Bureau of Mines, Bull. 672
- PRIGOGINE, J., DEFAY, R. (1962): Chemische Thermodynamik - VEB, Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig
- RAMAN, A. (1966): On the Ta-Fe-System.-Trans.Indian. Inst. Met., 202-205
- RICHARDSON, F., JEFFES, J. (1948): The thermodynamics of substances of interest in iron and steel-making from 0 to 2400°C.-J.Iron Steel Inst. 160, 261-266

- ROBIE, R.A., HEMMINGWAY, B.S., FISHER, J.R. (1978): Thermodynamic properties of minerals and related substances - Geol. Surv.Bull. 1452
- SATO, M. (1971): Research techniques for high pressure and high temperature. In ULMER, G.C. (Hrsg.): Research techniques for high pressure and high temperature. Berlin, Heidelberg, New York
- SCHEBESTA, K. (1986): Neue Mineralien vom Hopffeldboden, Obersulzbachtal. LAPIS 11, H4, 9
- SCHMAHL, N.G., STEMLER, B. (1965): Equilibria of the Mn_2O_3 - Mn_3O_4 - O_2 - Systems.-J. Elektrochem.Soc. 112, 365
- SCHMALZRIED, H. (1983): Thermodynamics of compounds with narrow ranges of nonstoichiometry - Ber. Bunsenges.Phys.Chem. 87, 726-733
- SCHRÖCKE, H. (1966): Über Festkörpergleichgewichte innerhalb der Columbit-Tapiolit-Gruppe, sowie der Columbit-Tapiolit-Gruppe mit $YTi(Nb,Ta)_6$, Euxenit, und mit $FeNbO_4$.-N.Jb.Mineral.Abh. 106, 1-54
- SCHRÖCKE, H. (1973): Grundlagen der magmatogenen Lagerstättenkunde - F. Enke Verlag, Stuttgart
- SCHRÖCKE, H. (1975): Über Verbindungen in den Systemen Me-Nb-O und Me-Ta-O.-N.Jb.Mineral.Mh. H 6, 281-287
- SCHRÖCKE, H. (1986): Die Entstehung der endogenen Erz-lagerstätten. Berlin
- SCHRÖCKE, H., TRUMM, A. (1968): Über die Bestimmung thermodynamischer Parameter kristalliner oxidischer Mischphasen mittels Sauerstoffpartialdruckmessung.-N.Jb.Mineral.Abh. 109, 1-24

- SCHRÖCKE, H., TRUMM, A., HOCHLEITNER, R. (1982): Über den Transport von Wolfram und den Absatz von Wolfram-Doppeloxyden in fluiden wässrigen Lösungen - Fortschr.Miner. 60, 2, 187-213
- SCHRÖCKE, H., WEINER, K.L. (1981): Mineralogie - De Gruyter Verlag, Berlin
- SHAW, D.R. (1968): Geology of the Spor Mountain beryllium district, Utah. In RIDGE, J.D. (Hrsg.): Ore deposits in the United States 1933-1967. 2, 1148-1161, AIMMPE New York
- STRUNZ, H. (1970): Mineralogische Tabellen. Leipzig
- STRUNZ, H., TENNYSON, Ch. (1961): Über den Columbit vom Hühnerkobel im Bayer. Wald und seine Uranparagenese. - Der Aufschluß 12, 313-324
- SUGITANI, Y. (1977): Flux growth of rare earth niobates with fergusonite structure.-Bull.Chem.Soc. Japan 50, 755-756
- TRUMM, A. (1967): Bestimmung thermodynamischer Parameter kristalliner oxidischer Mischphasen mittels einer neuen methodischen Anordnung zur Sauerstoffpartialdruckbestimmung - Diplomarbeit, LMU, München
- TRUMM, A. (1971): Elektrochemische Untersuchungen im System Mn-W-O bei 1000°C - Doktorarbeit, LMU, München
- TRUMM, A. (1979): Bestimmung thermodynamischer Parameter mittels elektrochemischer Messungen im System Fe-W-O - N.Jb.Mineral. Abh. 134, 157-166
- TURNOCK, A.C. (1966 a): Mn-Ta-oxides: Phase relations at 1200°C.-J.Amer.Ceramic Soc. 49, 382-385
- TURNOCK, A.C. (1966 b): Synthetic wodginite, tapiolite, tantalite.-Can.Mineral. 8, 461-470

- WAGNER, C. (1966): The electromotive force of galvanic cells involving phases of locally variable composition - Adv. Electrochem and electrochemical engineering 4, 1-45
- WALLBAUM, H.J. (1941): Ergebnisse der röntgenographischen Strukturuntersuchungen von Legierungen der Zusammensetzung AB_2 der Eisenmetalle mit Titan, Zirkon, Niob und Tantal.-Zeitschr. Krist. 103, 391-402
- WANG, Y.R., LI, J.T., GU, J.L., FAN, W.C. (1982): Geochemical mechanism of Nb-Ta mineralization during the late stage of granite crystallisation.-Geochemistry (Beijing) 1, 175-185
- WASSILEWSKI, W. (1953): The solubility of oxygen in and the oxides of Ta - J.Am.Chem.Soc. 75, 10001-10002
- WEITZEL, H. (1976): Kristallstrukturverfeinerung von Wolframiten und Columbiten.-Z.Krist. 144, 238-258
- WISE, M.A., TURNOCK, A.C., CERNY, P. (1985): Improved unit cell dimensions for ordered columbite-tantalite end members.-N.Jb.Mineral. H 8, 372-378

Lebenslauf

Rupert Hochleitner

15.3.1954	geboren in Passau Eltern: Anton Hochleitner Brigitte Hochleitner, geb. Sturm
1960-1964 1964-1973	Grundschule Passau - Auerbach Adalbert - Stifter - Gymnasium Passau
1973	Abitur
1973-1974	Wehrersatzdienst am Städtischen Krankenhaus Passau
WS 1974/75 bis WS 1979/80	Studium der Mineralogie an der Ludwig-Maximilians-Universität München
15.7.1976 12.5.1978 1978-1979	Vordiplomprüfung Diplomprüfung Diplomarbeit: "Untersuchung der Mischbarkeiten und Stabilitäten in der Wolfram- gruppe, ausgehend vom System FeWO_4 - MnWO_4 unter hydrotherma- len Bedingungen."
1979-1987	Arbeit als Redakteur beim Christian Weise Verlag München
1979-1980	Untersuchungen über Transport von Wolfram und Absatz von Wolfram - Doppeloxiden am Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität München
1981-1987	Doktorarbeit
seit 16.2.1979	verheiratet mit Silvia Barbara Hochleitner geb. Hübner

